Гальванические ПОКРЫТИЯ в машиностроении

СПРАВОЧНИК

1

« МАШИНОСТРОЕНИЕ »

Гальванические ПОКРЫТИЯ в машиностроении

Справочник в двух томах

Том 1

Под редакцией д-ра техн. наук
проф. М. А. ШЛУГЕРА

МОСКВА
«МАШИНОСТРОЕНИЕ»
1985

ББК 34. 663
Г17
УДК 621.357.(035)

Канд. техн. наук *В. И. Игнатьев*,
канд. техн. наук *Н. С. Ионькина*, канд. техн. наук *А. В. Мареничев*,
инж. *Н. Ф. Мелькурко*, канд. техн. наук *С. С. Плетенев*,
канд. техн. наук *А. Я. Рябой*, д-р техн. наук проф. *М. А. Шлугер*

Рецензент д-р хим. наук проф. *С. С. Кругликов*

Гальванические покрытия в машиностроении. Справоч-
Г17 ник. В 2-х томах/Под ред. М. А. Шлугера. — М.: Машиностроение, 1985 — Т. 1. 1985 240 с., ил.

В пер.: 1 р. 60 к.

Приведены сведения по коррозии и защите металлов, свойствам и особенностям применения гальванических покрытий, подготовке поверхностей перед нанесением покрытий, технологии, а также режимы нанесения гальванических покрытий. Дана классификация покрытий.

Для инженерно-технических работников машиностроительных заводов, научно-исследовательских и проектно-конструкторских организаций, занимающихся разработкой технологии и оборудования для гальванических цехов.

Г $\frac{2704070000-130}{038\ (01)-85}$ 136-85 ББК 34.663 6П4.52

Владимир Иванович Игнатьев,
Наталья Семеновна Ионькина,
Анатолий Васильевич Мареничев и др.

Гальванические покрытия в машиностроении

Том I

Редактор *Т. Д. Онегина*
Художественный редактор *С. С. Водчиц*
Технический редактор *А. Н. Захарова*
Корректоры: *А. П. Сизова*,
Л. Е. Соньшкина

ИБ № 3723

Сдано в набор 04.04.84. Подписано в печать 11.11.84. Т-18867. Формат 60×90 1/16. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 15,0. Усл. кр.-отт. 15,0. Уч.-изд. л. 25,12. Тираж 31 000 экз. Заказ 157. Цена 1 р. 60 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Машиностроение». 107076, Москва, Стромынский пер., 4

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

© Издательство «Машиностроение», 1985 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные обозначения 5

Глава 1 **Общие сведения о коррозии и защите металлов** (*М. А. Шлугер*) 6

Термодинамика и кинетика коррозии 6
Основные виды коррозионных процессов 12
Коррозионная стойкость металлов 18

Глава 2. **Общетехнические сведения** (*А. Я. Рябой*) 22

Химия 22
Физика 31
Математика 33

Глава 3. **Применение и свойства гальванических покрытий** 34

Общие сведения (*А. Я. Рябой*) 34
Свойства гальванических покрытий 42
Влияние гальванических покрытий на свойства основного металла 45

Глава 4. **Подготовка поверхности перед нанесением гальванических покрытий** (*А. В. Мареничев*) 54

Механическая обработка 54
Химическая обработка . . 65
Электрохимическая обработка 79
Электрохимическое полирование 82
Промывка деталей 86
Изоляция участков поверхности, не подлежащих покрытию 89

Глава 5. **Медение** (*А. В. Мареничев*) 91

Общие сведения 91
Простые электролиты . . . 91
Комплексные электролиты 93
Химическое меднение . . . 101
Электролитическое осаждение сплавов на основе меди 102
Удаление недоброкачественных медных покрытий . . . 104

Глава 6. **Никелирование** (*С. С. Плетенев*) . . 105

Общие сведения 105
Применяемые электролиты 106
Блестящее никелирование 109
Многослойное никелирование 111
Черное никелирование . . 113
Химическое никелирование 114
Осаждение сплавов на основе никеля 115
Неполадки и способы их устранения 117

Глава 7. **Хромирование** (*М. А. Шлугер*) . . 119

Общие сведения 119
Стандартный электролит хромирования 125
Структура и свойства электроосажденного хрома . . 128
Электролиты хромирования 133
Хромирование при нестационарных режимах электролиза 143
Технологические особенности процесса 150
Основные неполадки при хромировании 158

Глава 8. **Цинкование** (*А. Я. Рябой*) 161

Общие сведения 161
Электролиты для нанесения цинковых покрытий и сплавов на основе *Zn* . . . 162
Неполадки при цинковании 175
Приготовление электролитов 179

Глава 9. **Кадмирование** (*А. Я. Рябой*) . . . 181

Общие сведения 181
Электролиты для нанесения кадмиевых покрытий и сплавов на основе Cd . . . 182
Неполадки при кадмировании 189
Приготовление электролитов 189

Глава 10. **Железнение** (*А. Я. Рябой*) . . . 191

Общие сведения 191
Электролиты для нанесения железных покрытий и сплавов 192
Неполадки при железнении 197
Приготовление хлористых электролитов 197

Глава 11. **Оловянирование и свинцевание** (*В. Н. Ненатьев*) 199

Общие сведения о процессе оловянирования 199
Электролиты оловянирования 200
Оловянирование без внешнего тока 205
Оплавление, пассивирование, декоративная отделка оловянных покрытий . . . 206
Удаление оловянных покрытий 207
Общие сведения о процессе свинцевания 207
Электролиты свинцевания 208
Удаление свинцовых покрытий 211
Электроосаждение сплавов Sn—Pb 211

Глава 12. **Покрытия благородными металлами** (*Н. Ф. Мелащенко*) 213

Общие сведения о процессе серебрения 213
Электролиты серебрения . 213
Серебрение без внешнего тока 215
Покрытия сплавами на основе серебра 216
Технологические особенности процесса серебрения 218
Общие сведения о процессе золочения 220
Электролиты золочения 221
Золочение без внешнего тока 223
Покрытия сплавами на основе золота 224
Технологические особенности процесса золочения 226
Общие сведения о процессе родирования 227
Электролиты родирования 227
Технологические особенности процесса родирования 229
Общие сведения о процессе палладирования 230
Электролиты палладирования 230
Технологические особенности процесса палладирования 233

Глава 13. **Покрытия In, Bi, Sb, As, Mn, Re, Se и сплавами W и Mo** (*Н. С. Ионычева*) 234

Осаждение In и сплавов на его основе 234
Осаждение Bi, Sb, As, Mn, Re, Se 236
Осаждение сплавов W и Mo 238

Список литературы 239

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

i — плотность тока ($i_к$ — катодная, $i_а$ — анодная, i_V — объемная)
t — температура
τ — время ($\tau_к$ — катодного периода, $\tau_а$ — анодного периода, $\tau_п$ — паузы, $\tau_и$ — импульса, $\tau_э$ — электролиза)
S — площадь поверхности ($S_к$ — катода, $S_а$ — анода)
E — электродный потенциал ($E_к$ — катодный, $E_а$ — анодный, E_0 — стандартный)
ΔE — поляризация
η — перенапряжение
$K_э$ — электрохимический эквивалент
$K_н$ — константа нестойкости
ВТ — выход по току
δ — толщина покрытия
C — концентрация
p — давление
V — объем
v — скорость
n — частота вращения
ω — окружная скорост
f — частота импульсов
ρ — плотность, удельное электрическое сопротивление
$\varkappa$ — удельная электропроводимость
c — теплоемкость
$\sigma_в$ — предел прочности при растяжении
$\sigma_т$ — предел текучести
σ_{-1} — предел выносливости
$\sigma_{вн}$ — внутренние напряжения
РС — рассеивающая способность
И — износ
К — скорость коррозии, коррозионные потери
СП — скорость осаждения покрытия
СР — скорость растворения покрытия
ПЗ — плотность загрузки деталей
ХСТ — химическая стойкость
Р — растворимость
н. в. э. — нормальный водородный электрод

Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИИ И ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА КОРРОЗИИ

Классификация коррозии. Коррозия — разрушение (окисление) металлов в результате химического или электрохимического воздействия внешней среды.

По характеру коррозионных поражений (рис. 1) различают общую, или сплошную, и местную коррозию. В свою очередь, общая коррозия может быть равномерной и неравномерной.

Местная коррозия бывает в виде пятен, язв, точек (питтинговая); она может быть избирательной (например, обесцинкование латуни), межкристаллитной (интергранулярной), транскристаллитной; к местной коррозии относится также и коррозионное растрескивание.

В конкретных условиях эксплуатации опасны определенные виды коррозионных поражений: для сплошного элемента конструкции наиболее опасны межкристаллитная коррозия или коррозионное растрескивание, для резервуара, трубопровода или реактора — точечная или язвенная коррозия, так как нарушается герметичность при появлении хотя бы одного сквозного отверстия, для поверхностей трения — общая коррозия; этот же вид коррозии опасен для электрических контактов и высоко ответных волноводов.

Различают прямые и косвенные показатели коррозии. Прямые показатели — это убыль или увеличение массы, отнесенные к единице поверхности (г/м²); (этот показатель, как и некоторые другие из приведенных ниже, отнесенный к времени, выражает скорость коррозии); глубина коррозии (мм); доля площади поверхности, занятой продуктами коррозии (%); число коррозионных язв или точек на единице поверхности (точек/мм²); объем выделившегося на единице площади поверхности H_2 или поглощенного O_2 (см³/м²); время до появления первого очага коррозии (ч, сут); время до появления коррозионной трещины или до полного разрушения образца (мин, ч); плотность тока коррозии (мА/см²).

Косвенные показатели — это степень коррозионного разрушения, которую после определенного времени коррозионных испытаний можно определить по изменению физико-механических свойств (предела прочности, относительного удлинения и т. д.) и изменению электросопротивления.

Потенциал и склонность к коррозии. Термодинамическую оценку возможности и отсутствия коррозии дают по величине стандартного электродного потенциала.

Так как процесс электрохимической коррозии складывается из двух сопряженно протекающих реакций — анодной (окисление) и катодной (восстановление), то потенциал анодной реакции (ионизации металла) сравнивают с потенциалом возможной катодной реакции. Коррозия возможна, если $E_к > E_а$.

Основными катодными реакциями являются:

восстановление ионов водорода (водородная деполяризация)

$$E_{H^+/H} = -0{,}059\ pH;$$

восстановление молекул кислорода (кислородная деполяризация)

$$E_{O_2/OH^-} = 1{,}23 - 0{,}059\ pH.$$

На диаграмме, приведенной на рис. 2, отмечены значения стандартных потенциалов некоторых металлов. Те металлы, потенциалы которых располагаются выше линий равновесия водородного или кислородного электродов, могут корродировать соответственно с водородной или кислородной деполяризацией. Металлы, потенциалы которых находятся ниже линии равновесия кислородного электрода, корродировать не должны. Эти металлы будут корродировать в том случае, если в растворе будет иметься какой-либо другой деполяризатор (помимо H^+ и O_2).

Диаграммы Пурбе. На рис. 3 приведены диаграммы Пурбе для Zn и Fe, в которых обозначены области термодинамической устойчивости этих металлов и различных продуктов их окисления. На рис. 4 даны диаграммы Пурбе для некоторых металлов.

Необратимые потенциалы. В коррозионных средах устанавливаются потенциалы металлов, значения которых отличны от стандартных. Установившиеся при этом не изменяющиеся во времени потенциал называют необратимым, или стационарным. Это потенциал, при котором протекает процесс коррозии. Этот потенциал имеет и другие названия: потенциал коррозии, саморастворения и компромиссный.

В табл. 1 приведены значения необратимых потенциалов некоторых металлов в 3 %-ном растворе NaCl.

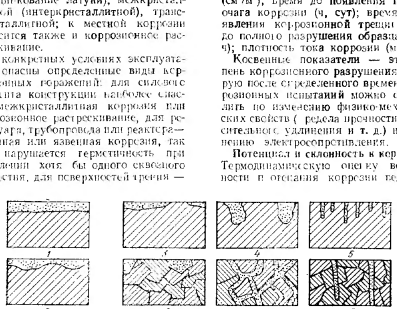


Рис. 1. Виды коррозионных поражений:
а — общая коррозия; б — равномерная; 1 — неравномерная; 2 — местная коррозия; 3 — пятнами; 4 — язвами; 5 — точками; 6 — избирательная; 7 — межкристаллитная; 8 — транскристаллитная (ножевая)

Рис. 2. Стандартные потенциалы металлов

Рис. 3. Диаграммы Пурбе для цинка (а) и для железа (б)

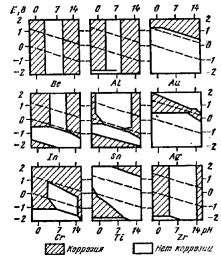


Рис. 4. Диаграммы Пурбе для различных металлов

1. Электродные потенциалы в 3%-ном растворе NaCl

Металл	E, В	
	начальный	конечный
Zn	−0,83	−0,83
Al	−0,63	−0,63
Cd	−0,58	−0,52
Fe	−0,34	−0,50
Pb	−0,39	−0,26
Ni	−0,13	−0,02
Cu	+0,02	+0,05
Ag	+0,24	+0,20

Коррозионные диаграммы. Скорости анодного и катодного процессов находятся в экспоненциальной зависимости от сдвига потенциала ΔE от равновесного (стационарного) потенциала:

$$i_a = K_a \exp\left[\frac{\beta F \Delta E}{RT}\right];$$

$$i_к = K_к C \exp\left[-\frac{\alpha z F \Delta E}{RT}\right],$$

где i_a и $i_к$ — плотности соответственно анодных и катодных токов; K_a и $K_к$ — константы скорости реакций; C — концентрация восстанавливающихся частиц; α и β — коэффициенты переноса; F — число Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

В соответствии с приведенными уравнениями, при сдвиге потенциала в сторону положительных значений ($+\Delta E$) скорость анодного процесса (ионизация металла) возрастает, а скорость катодного процесса снижается. При сдвиге потенциала в сторону отрицательных значений ($-\Delta E$) ускоряется катодный процесс и замедляется анодный.

Факторы, влияющие на скорость коррозии. Состав и структура металла. Как правило, гетерогенная структура сплава является более опасной в коррозионном отношении, нежели гомогенная. При этом существенно ускоряют коррозию катодные (более положительные) включения. При гомогенной структуре присутствие в твердом растворе компонента, имеющего более положительный потенциал, вызывает повышение коррозионной стойкости. Термообработка, повышающая степень гомогенизации сплава, увеличивает его коррозионную стойкость. Грубо обработанная шероховатая поверхность металла более коррозионно уязвима, нежели зеркально-блестящая.

Состав и концентрация коррозионной среды. Присутствующие в коррозионной среде ионы могут ускорять (активаторы) или замедлять (ингибиторы) процесс коррозии (табл. 2).

Увеличение концентрации коррозионной среды ускоряет коррозию до определенного предела, что обусловлено повышением ее электропроводимости. В ряде случаев наступает резкое торможение коррозии с ростом концентрации кислоты, обладающей способностью пассивировать металл. Железо пассивируется при концентрации HNO_3 35 % и H_2SO_4 55 %.

В табл.3 приведены сведения о коррозионной стойкости металлов в некоторых средах.

Кислотность (pH) по-разному влияет на металлы. Все металлы принято делить на пять групп по характеру влияния pH на скорость коррозии (рис. 5).

2. Причины влияния на процесс коррозии ингибиторов и активаторов

Ионы	Анионы	Катионы
Ингибиторы	1. Облегчение наступления пассивного состояния, пассивация (CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, NO_3^-, MoO_4^{2-}) 2. Образование труднорастворимых продуктов коррозии (гидроксиды, соли)	Образование гидроксидов
Активаторы	1. Нарушение пассивного состояния или препятствие его возникновению (хлорид) 2. Облегчение ионизации металла путем образования комплексных ионов	Облегчение катодного процесса в результате участия в нем катионов высшей степени валентности ($Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$)

3. Коррозионная стойкость металлов в кислотах и щелочах

Металл	H_2SO_4	HCl	HNO_3	H_3PO_4	NaOH, KOH
Fe	Кр	К	$К_р$	К	У
Cu	У	У	К	У	У
Ni	К	К	У	У	У
Cr	У	К	У	У	К
Zn	К	К	К	К	К
Cd	К	К	К	У	К
Pb	У	У	К	У	К

Примечание. Принятые обозначения: У — устойчив; К — корродирует; $К_р$ — корродирует в разбавленном растворе.

Первая группа — это металлы, устойчивые в кислой и щелочной средах; их скорость коррозии практически не зависит от pH. К этой группе относят Au, Pt, Ag.

Вторая группа — это металлы, нестойкие в кислой среде и недостаточно стойкие в нейтральной. В сильно щелочной среде (вблизи pH 14) эти металлы являются стойкими. К числу таких металлов относят Mg, Mn, Fe. Стойкость металлов в этой области объясняется тем, что образующиеся на их поверхности гидроксиды, формирующие покровную пленку, не растворяются в щелочной среде. Железо, однако, является некоторым исключением из этого правила, ибо при pH > > 14 гидроксид железа растворяется с образованием $HFeO_2^-$.

Третья группа — это металлы, неустойчивые в кислой среде и устойчивые в нейтральной и щелочной средах. К этим металлам относят Cd, Co, Ni.

Четвертая группа — это металлы-коррозионно-стойкие в кислой среде и неустойчивые в щелочной. Металлы, относящиеся к этой группе (Ta, Mo, W), имеют кислый характер гидроксидной пленки, которая легко растворяется при взаимодействии с щелочным раствором.

Пятая группа — это металлы, стойкие только в нейтральной среде. Особенностью этих металлов (Al, Zn, Sn, Pb) является образование амфотерных гидроксидов, одинаково хорошо растворяющихся в кислой и щелочной средах.

При 25 °С минимальная величина pH, при которой коррозия не протекает, имеет следующие значения: Al — 6,5; Pb — 8,0; Sn — 8,5; Zn — 11,5; Fe — 14.

Температура, давление, перемешивание. При повышении температуры скорость коррозии, как правило, возрастает. Это вызвано следующими основными причинами:

увеличением скорости диффузии деполяризатора к поверхности металла и продуктов коррозии от поверхности металла;

снижением перенапряжения и увеличением скорости электрохимических реакций;

увеличением скорости промежуточных химических реакций;

ростом растворимости продуктов коррозии.

Повышение температуры может обусловить и снижение скорости коррозионного процесса. Это, в частности, наблюдается при коррозии металлов в нейтральных средах, когда деполяризатором катодного процесса является O_2, так как его растворимость, как и любого газа, снижается с повыше-

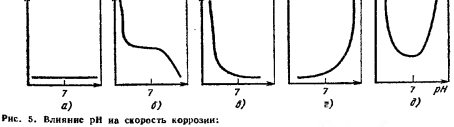


Рис. 5. Влияние pH на скорость коррозии:
а — платина, золото; б — железо, магний; в — никель, кадмий; г — молибден, вольфрам; д — алюминий, цинк

нием температуры. Так, при повышении температуры от 20 до 50 °С растворимость O_2 снижается примерно в 2 раза, а при повышении до 80 °С — более чем в 3 раза. При температуре, близкой к 100 °С, кислород практически нерастворим в воде. Таким образом, уменьшающееся количество O_2 приводит к снижению скорости коррозии в нейтральной среде с ростом температуры. Это явление обычно наблюдается при температуре выше 70—80 °С.

Температура оказывает влияние на состав и строение пассивирующих пленок, состоящих из продуктов коррозии. Например, на Zn в температурном интервале 50—90 °С в воде образуется зернистая, слабо связанная с металлом пленка. В этом температурном интервале скорость коррозии Zn резко возрастает.

В ряде случаев на скорость коррозии оказывает влияние давление. Обычно с ростом давления скорость коррозии увеличивается. Это характерно для процессов коррозии с кислородной деполяризацией, так как повышение давления приводит к увеличению растворимости O_2. Ускорение коррозии происходит и в результате роста механических напряжений в металле. В случае коррозии с водородной деполяризацией возможно облегчение наводороживания металла.

Как правило, с увеличением скорости перемешивания (протока) скорость коррозии возрастает (Cu, Fe в воде, насыщенной O_2). Это происходит потому, что в условиях перемешивания практически отсутствуют диффузионные ограничения, и O_2 беспрепятственно поступает к корродирующей поверхности металла. Беспрепятственно также осуществляется и отвод продуктов коррозии.

Пассивность. Состояние повышенной коррозионной стойкости, вызванное торможением анодного процесса, называют пассивностью. Металл, находящийся в пассивном состоянии, практически не корродирует, несмотря на то, что его потенциал значительно (на сотни милливольт) смещен в сторону положительных значений (от стационарного). Например, для Cr в результате пассивирования скорость растворения снижается на пять-шесть порядков (почти в миллион раз).

Пассивное состояние, как правило, наступает при контакте металлов с сильными окислителями. Такими окислителями могут быть O_2, H_2O_2, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- и т. д. Однако для некоторых металлов достаточно сильным окислителем может быть и H_2O (например, для Ti).

На рис. 6 приведена типичная кривая анодной пассивности. Эта кривая имеет четыре характерных участка.

Участок *1* — область активного растворения, где металл переходит в ионное состояние:

$$Me \rightarrow Me^{z+} + ze.$$

Участок *2* — область формирования пассивного состояния, которая наступает после достижения потенциала пассивации ($E_п$) и соответственно плотности тока пассивации ($i_п$). В этой области скорость растворения снижается при сдвиге потенциала в положительную сторону. Это может быть вызвано образованием оксида или гидроксида:

$$Me + zH_2O \rightarrow MeO_z + 2zH^+ + 2ze;$$

$$Me + zOH^- \rightarrow Me(OH)_z + ze.$$

Во многих случаях пассивность наступает в результате того, что на поверхности адсорбируется O_2.

Участок *3* — область пассивности, наступающая при достижении потенциала полной пассивации ($E_{п.п}$). Область пассивации характерна тем, что изменение потенциала не оказы-

Рис. 6. Кривая анодной пассивности

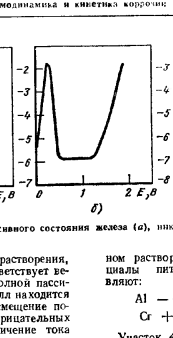


Рис. 7. Характеристики пассивного состояния железа (*а*), никеля (*б*) и хрома (*в*) в 0,5 м H_2SO_4

вает влияния на скорость растворения, которая постоянна и соответствует величине плотности тока полной пассивации ($i_{п.п}$). Когда металл находится в пассивном состоянии, смещение потенциала в сторону отрицательных значений вызывает увеличение тока коррозии после того, как потенциал достигает величины $E_{п.п}$. Этот потенциал, при котором наступает активирование (репассивация) металла, часто называют фладе-потенциалом.

Если в коррозионной среде присутствуют ионы-активаторы, например, Cl^-, то наступает преждевременное нарушение пассивного состояния:

$$Me + zCl^- \rightarrow MeCl_z + ze.$$

Это происходит при потенциале «прибоя» ($E_{пр}$), т. е. когда происходит как бы прорыв пассивной пленки в наиболее слабых местах. В этом случае в области потенциалов, характеризуемых кривой *Пр* (см. рис. 6), металл корродирует с образованием точечной (питтинговой) коррозии. Потенциал $E_{пр}$ часто называют потенциалом питтингообразования. В 0,1 %-ном растворе NaCl при 25 °С потенциалы питтингообразования составляют:

$$Al + 0{,}45\ В\ Fe + 0{,}23\ В;$$

$$Cr + 1{,}0\ В\ Ti + 12{,}0\ В.$$

Участок *4* — область транспассивации или перепассивации, которая начинается по достижении потенциала транспассивности ($E_т$). В этой области скорость растворения вновь растет с увеличением положительного значения потенциала. При этом отличие от области активного растворения (участок *1*) состоит в том, что металл, находящийся в пассивном состоянии, растворяется с образованием ионов высшей валентности. Так, Fe в активной области переходит в раствор в виде Fe^{2+}, а в транспассивном — в виде Fe^{3+}.

Для хрома, находящегося в пассивном состоянии, в области транспассивности протекает реакция

$$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e.$$

В тех случаях, когда для металла не характерно явление перепассивации,

4. Характеристика пассивного состояния металлов в 1 н. H_2SO_4 при 25 °С

Металл	$i_п$, А/см²	$E_п$, В	Область пассивности, В	$i_{п.п}$, А/см²
Cr	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	−0,35	−0,05—1,10	$8 \cdot 10^{-8}$
Fe	17,0	0,46	0,90—1,90	$7 \cdot 10^{-8}$
Аустенитная хромоникелевая сталь (18 % Cr, 12 % Ni)	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	−0,15	0,15—0,65	$3 \cdot 10^{-7}$

смещение потенциала в сторону положительных значений может вызвать либо выделение кислорода (кривая O_2)

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e + O_2,$$

либо протекание процесса анодирования (кривая An), как, например, при анодной обработке алюминиевых сплавов. Первый из этих процессов начинается при достижении потенциала начала выделения кислорода (E_{O_2}), второй — потенциала анодирования (E_{an}).

Характеристики пассивного состояния некоторых металлов приведены на рис. 7 и в табл 4.

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Атмосферная коррозия. Более 80 % всех металлоконструкций, машин, приборов и другого изготовленного из металлов оборудования эксплуатируется в атмосфере. Поэтому атмосферная коррозия — наиболее распространенный вид коррозионного разрушения металлов.

Атмосферная коррозия — это коррозия, протекающая на поверхности металла, покрытого тонкой пленкой влаги. Поэтому для оценки опасности атмосферной коррозии важнейшее значение имеет учет степени и длительности увлажнения поверхности металла.

Продолжительность увлажнения складывается из следующих показателей (τ):

$$\tau_{общ} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5,$$

где τ_1 — продолжительность выпадения дождя; τ_2 — продолжительность тумана; τ_3 — продолжительность высыхания поверхности после выпадения дождя или тумана; τ_4 — продолжительность выпадения росы; τ_5 — продолжительность оттепели.

Увлажнение поверхности металла приводит к образованию либо фазовых пленок влаги, либо адсорбционных. Образование фазовых пленок происходит при попадании на поверхность металла капельно-жидкой влаги (при дождях, обливании и т. д.) или относительной влажности, близкой к 100 %. Адсорбционная пленка возникает в результате конденсации влаги при относительной влажности порядка 60—70 %. Относительная влажность, при которой начинается адсорбционная конденсация влаги на поверхности металла, называется критической влажностью. Она зависит от состояния металла и степени загрязнения воздуха. В чистом воздухе на чистой поверхности железа конденсация влаги происходит при влажности 100 %, а если в воздухе 0,01 % SO_2, то при 70 %. На предварительно корродировавшей поверхности железа конденсация идет при влажности 55—65 %. Критическая влажность зависит также от природы металла; так, например, при одинаковых условиях критическая влажность для Cu выше, чем для Fe.

Наиболее длительное увлажнение металла на территории СССР наблюдается в Прибалтике (3250 ч/год), наименее длительное — в Средней Азии (750 ч/год).

Железо и сталь в обычных условиях подвергаются общей равномерной коррозии. Только в исключительных случаях, например, со значительным содержанием морских брызг, на стали могут образовываться отдельные коррозионные язвы. У легких металлов часто возникает местная коррозия, в том числе — межкристаллитная. Как правило, образующиеся на поверхности металла продукты коррозии со временем тормозят протекание коррозионного процесса. На рис. 8 приведена карта, показывающая зависимость скорости коррозии железа от климатических условий различных районов.

Близость моря (до 2—2,5 км) усиливает коррозию металлов. Оценка влияния атмосферных условий на скорость коррозии (K) дана ниже.

Атмосферные условия	Увеличение K
Продолжительность увлажнения (от 750 до 3500 ч/год)	в 5 раз
Увеличение толщины пленки влаги (от 50 мкм до 1 мм)	в 2 раза
Изменение в рессивности атмосферы:	
от сельской до городской	в 2 раза
от сельской до морской	в 1,3—8 раз

Загрязненность воздуха SO_2, а также другими газами, такими, как NH_3, H_2S, Cl_2, HCl, зависит от типа промышленных предприятий. Содержание в атмосфере SO_2 резко снижается при удалении от центра крупных городов.

Стойкость металлов к атмосферной коррозии зависит от их физико-меха-

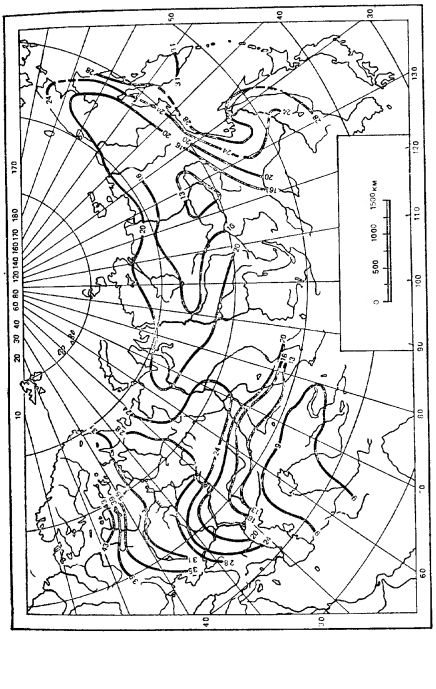


Рис. 8. Карта коррозии железа по различным климатическим районам. Изолиниями показана глубина коррозии железа в год

нической природы и состояния поверхности. Ниже дана приближенная характеристика атмосферной коррозии некоторых металлов в городской атмосфере.

Металл	Pb	Al	Sn
Скорость коррозии, мм/год	4	8	12

Металл	Cu	Ni	Fe
Скорость коррозии, мм/год	12	32	200

Увеличение шероховатости поверхности и наличие на ней частиц пыли или других инертных, загрязняющих атмосферу частиц облегчают конденсацию влаги и тем самым способствуют ускорению коррозии.

Характеристика агрессивных атмосфер и условия эксплуатации деталей дана в табл. 5.

Коррозия в почве и морской воде. К характеристикам почвы как коррозионной среды следует отнести влажность, воздухопроницаемость, пористость, солевой состав, кислотность (щелочность), электропроводимость, наличие микроорганизмов.

Почвы представляют собой неперемешиваемый электролит, отличающийся высоким электрическим сопротивлением. Оценка агрессивности почвы может быть осуществлена по величине электросопротивления, которая обусловлена влажностью, солевым составом и пористостью. Ниже приведены данные, характеризующие взаимосвязь между электросопротивлением и агрессивностью почвы.

Удельное сопротивление, Ом·м	До 5	5—10	10—20	10—100	Св. 100
Агрессивность грунта	Особо высокая	Высокая	Повышенная	Средняя	Низкая

Увеличение содержания влаги в почве повышает ее агрессивность. Однако чрезмерное увлажнение (более 15—18 %) приводит к снижению агрессивности почвы в связи с возникающими затруднениями доставки кислорода к поверхности металла. Песчаные, более пористые почвы, агрессивнее глинистых, pH большинства почв близок к нейтральному (5—8); однако встречаются кислые (pH 3—4) и щелочные (pH 10—12) почвы, которые отличаются повышенной агрессивностью.

Как правило, скорость коррозии возрастает с увеличением глубины залегания.

Для почвенной коррозии характерно местное разрушение металла в виде точек (питтинга), язв и раковин, которые образуются преимущественно в нижней части изделий.

Морская вода содержит в среднем 3—3,5 % растворенных солей. Их содержание C (%) значительно колеблется в различных водных бассейнах, что видно из данных, приведенных ниже.

Красное море	4,1
Средиземно. море	3,9
Атлантический океан	3,5
Черное море	1,7
Финский залив	0,4
Речная вода	0,03

Наличие в морской воде значительного количества Cl^-, т. е. ионов-активаторов, способствует более интенсивному процессу коррозии. Морская вода имеет нейтральную или слабощелочную реакцию (pH 7,2—8,6), ее удельная электропроводимость достаточно высока ($2{,}5 \cdot 10^{-2}$ — $3{,}0 \cdot 10^{-2}$ См), содержание кислорода может достигать 8 мг/л. В морской воде содержится большое количество микроорганизмов, способствующих ускорению коррозии и обрастанию соприкасающихся с водой металлоконструкций.

Присутствие ионов-активаторов (Cl^-) препятствует образованию пассивных пленок на поверхности металлов. Высокая электропроводимость морской воды исключает проявление омического торможения. В морской воде весьма высока опасность контактной коррозии. Опасные проявления коррозии наблюдаются вблизи ватерлинии. При этом наиболее интенсивно коррозия развивается в зоне, располагающейся несколько выше ватерлинии, где происходит периодическое смачивание поверхности металла.

На глубине 1000 м наблюдается минимум скорости коррозии для всех металлов. Этот минимум соответствует минимальному содержанию кислорода в морской воде.

Контактная и щелевая коррозия. Контактная коррозия — это электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы. При этом интенсивно корродирует металл, имеющий более отрицательное значение потенциала. В зависимости от скорости коррозии [г/(м²·год)] контакты металлов делят на следующие виды:

допустимые	0—50
условно допустимые	50—150
недопустимые	<150

В табл. 6 приведены сведения о допустимости контактов различных металлов.

Металлы каждой последующей группы усиливают коррозию металлов предыдущей группы. В каждой группе металлы первого ряда подвергаются коррозии, находясь в контакте с металлами, расположенными в нижних рядах. В табл. 7 даны сведения о до-

6. Распределение металлов по группам, в пределах которых контакт может считаться допустимым

Группы металлов				
1	2	3	4	5
Mg	Al	Fe	Ni	Cu—Ni сплавы
	Zn	Углеродистые стали	Cr	Cu—Zn сплавы
	Cd	Pb	Коррозионностойкие стали	Cu
		Sn	Хромистые стали	Ag
			Хромоникелевые стали	Au

6. Характеристика агрессивных атмосфер по отношению к металлическим покрытиям

Атмосфера, характеризуемая содержанием вредных примесей	Условия размещения изделий	Условия эксплуатации и хранения для климатического района			
		умеренного	холодного	тропического	
				сухого	влажного
Сернистый газ не более 0,02 мг/м³, хлористые соли не более 0,03 мг/(м²·сут.); атмосфера вдали от промышленных объектов	Открытый воздух	С	С	С	Ж
	Под навесом	С	С	Л	Ж
	Закрытое помещение	С	С	Л	Ж
	Помещение с регулируемым климатом	Л	Л	Л	Л
Сернистый газ 0,02—2 мг/м³; хлористые соли 0,3—2 мг/(м²·сут.); промышленная атмосфера	Открытый воздух	Ж	Ж	С	ОЖ
	Под навесом	Ж	Ж	С	ОЖ
	Закрытое помещение	С	С	С	Ж
	Помещение с регулируемым климатом	Л	Л	Л	С
Сернистый газ 0,02—0,2 мг/м³; хлористые соли 2—200 мг/(м²·сут.); морская атмосфера	Открытый воздух	ОЖ	Ж	—	ОЖ
	Под навесом	ОЖ	Ж	—	ОЖ
	Закрытое помещение	Ж	Ж	—	Ж
	Помещение с регулируемым климатом	С	С	—	С

Примечание. По приведенной классификации условия эксплуатации и хранения деталей и изделий делятся на четыре группы: Л — легкие, С — средние, Ж — жесткие, ОЖ — очень жесткие.

Умеренный климат — средняя максимальная температура ниже +40 °С, средняя минимальная выше —40 °С; холодный климат — средняя минимальная температура ниже —40 °С; иней, обледенение, ветры с мелкой снежной пылью; влажный тропический климат — температура равна или выше +20 °С при относительной влажности более 80 %, что наблюдается более 12 ч в сутки в течение 2—12 месяцев в году; ливневые дожди, воздействие биологического фактора, интенсивная солнечная радиация; сухой тропический климат — средняя максимальная температура выше +40 °С; значительная солнечная радиация, высокое содержание песка и пыли в воздухе.

7. Допустимые и недопустимые контакты в средних (С) и жестких (Ж) атмосферных условиях

№ по пор.	Материал покрытия	№ 1 С/Ж	№ 2 Ж	№ 3 С/Ж	№ 4 С/Ж	№ 5 С/Ж
1	Медь—никель—хром по стали	+/+	+/+	+	–/–	–/–
2	Хром по стали, меди и ее сплавам	+/+	+/+	+	–/–	–/–
3	Никель по стали, меди и ее сплавам	/	+/+	+/	–/–	–/–
4	Серебро по стали, меди и ее сплавам	–/–	–/–	–/–	+/+	+/+
5	Золото по меди и ее сплавам	–/–	–/–	–/–	+/+	+/+
6	Медь и ее сплавы	О/О	О О	О О	+/+	+/+
7	Олово по стали с подслоем меди и по меди и ее сплавам	+/+	/+	+/+	–/–	–/–
8	Кадмий, хроматированный по стали, меди и ее сплавам	+/О	+/О	+/О	–/–	–/–
9	Цинк, хроматированный по стали	+/О	+/О	+ О	–/–	–/–
10	Сталь фосфатированная+пропитка	+/О	+/О	+/О	–/–	–/–
11	Алюминий и его сплавы, анодированные и хроматированные	П П	П/П	П П	–/–	–/–

№ по пор.	Материал покрытия	№ 6 С Ж	№ С/Ж	№ Ж	№ С/Ж	№ Ж	№ 11 С/Ж
1	Медь—никель—хром по стали	О/О	+/+	+ О	+/О	О	П/П
2	Хром по стали, меди и ее сплавам	О/О	+/+	+/О	+/О	+/О	П/П
3	Никель по стали, меди и ее сплавам	О/О	+/+	+/О	+/О	+/О	П/П
4	Серебро по стали, меди и ее сплавам	+/+	–/–	– –	–/–	–/–	–/–
5	Золото по меди и ее сплавам	+/+	–/–	– –	–/–	–/–	–/–
6	Медь и ее сплавы	+/+	+/+	– –	–/–	О/–	–/–
7	Олово по стали с подслоем меди и по меди и ее сплавам	+/+	+/+	+ О	+/О	+ О	П/–
8	Кадмий, хроматированный по стали, меди и ее сплавам	–/–	+/О	+/	+/+	+ +	+/+
9	Цинк, хроматированный по стали	–/–	+/О	+	+/+	+/+	+/+
10	Сталь фосфатированная+пропитка	О/–	+/О	+/+	+/+	+/+	+/+
11	Алюминий и его сплавы, анодированные и хроматированные	–/–	П/–	+/+	+/+	+/+	+/+

Примечание: 1. Принятые обозначения. «+/+» — допустимый контакт; «–» — недопустимый контакт; О — контакт, допустимый лишь при наличии смазки; П — контакт, допустимый лишь при наличии изоляционных прокладок.
2. № 1—11 — соответствующие типы металлов или покрытий.

пустимости контактов в средних (С) и жестких (Ж) атмосферных условиях.

Щелевая коррозия — это усиление коррозионного процесса в щелях и зазорах между металлами, а также в местах неплотного контакта с неметаллическим. Коррозионно-инертным материалом. Наибольшую склонность к щелевой коррозии обнаруживают пассивирующиеся металлы и сплавы.

Коррозионно-механическое разрушение металлов. Механические напряжения приводят к усилению коррозии металлов и к появлению локальных разрушений, в частности, к коррозионному растрескиванию.

Коррозионное растрескивание протекает, когда напряжение в металле превышает некоторую величину, называемую критическим значением напряжений. Процесс описывается следующим основным уравнением:

$$(\sigma - \sigma_{кр})\,\tau = K,$$ где σ — величина

8. Среды, вызывающие коррозионное растрескивание различных металлов и сплавов

Материал	Среда
Алюминиевые сплавы	Вода и пар, содержащие $NaCl$, морская атмосфера и морская вода, F^-
Медные сплавы	Тропическая атмосфера; Hg, соли Hg, Br^-, NH_3, органические аминосоединения
Алюминиевая бронза	Вода, пар, H_2SO_4, $NaOH$, KOH
Аустенитные коррозионостойкие стали	Cl^-, морская вода и атмосфера; H_2SO_4, F^-, H_2S
Ферритные коррозионостойкие стали	Cl^-, F^-, Br^-, $NaOH$, KOH, NO_3^-
Углеродистые и низколегированные стали	HCl, HNO_3, H_2SO_4, $NaOH$, KOH, морская вода
Высокопрочные легированные стали	Морская вода и атмосфера, загрязнения и отходами промышленности
Магний	Морская вода, Cl^-, $NaOH$, KOH, вода, пар, атмосфера морского побережья
Свинец	Растворы $(CH_3COO)_2Pb$
Никель	H_2SO_4, Br^-, $NaOH$, KOH
Титан	Морская вода и атмосфера, среды, содержащие [illegible] высокой температуры, [illegible] центрированная H_2SO_4 и HF

[illegible] извне и [illegible] оженного растягивающего напряжения, $\sigma_{кр}$ — критическое значение напряжений, ниже которого в данной коррозионной среде растрескивание не происходит; τ — время до растрескивания (появления визуально наблюдаемой трещины), K — константа.

Повышение сопротивления растрескиванию сталей возрастает в ряду кислот HCl—H_2SO_4—HNO_3.

Алюминиевые сплавы подвергаются растрескиванию в растворах щелочей и фторидов, медные сплавы — в аммиачных растворах (табл. 8).

Цинковые и кадмиевые покрытия повышают сопротивление сталей коррозионному растрескиванию.

Понижение предела выносливости металла, возникающее при одновременном воздействии циклических знакопеременных напряжений и коррозионной среды, называется коррозионной усталостью. Напряжение, которое вызывает усталостное разрушение металла в коррозионной среде через заданное число циклов, называется условным пределом коррозионно-усталостной прочности.

При колебательном перемещении поверхностей соприкасающихся деталей относительно друг друга в зоне контакта [illegible] фретинг-коррозия, сущность которой заключается в циклическом возникновении продуктов коррозии и их механическом разрушении. Этот вид коррозии протекает по химическому механизму и состоит в окислении кислородом свежеобразованной поверхности с последующим (при взаимном перемещении деталей) сдиранием образовавшейся пленки оксида. Увеличение, выполняющее роль смазки, ниже [illegible] фретинг-коррозию.

С целью борьбы с фретинг-коррозией применяют износостойкие и антифрикционные металлические и неметаллические покрытия, а также различные специальные смазки.

В тех случаях, когда коррозионная среда оказывает механическое воздействие на поверхности металла наблюдается кавитационная коррозия, сущность которой состоит как в создании [illegible] поверхности от [illegible] механическим отрывом [illegible] и продуктов коррозии и [illegible] основного металла. Борьба

с кавитационной коррозией состоит в рациональном подборе коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий.

Газовая коррозия. Процесс, протекающий при взаимодействии металла с газами при высокой температуре, называют газовой коррозией. Этот вид коррозии протекает по химическому механизму. Наиболее часто встречающийся процесс — окисление металлов в результате воздействия O_2, содержащегося в воздухе.

Для большинства практически важных металлов оксидная пленка, являющаяся продуктом газовой коррозии, образуется сплошной, и с ростом ее толщины наблюдается торможение окисления. Зависимость толщины оксидной пленки x от времени окисления τ:

$$x^n = K\tau,$$

где K — константа; n — показатель, отражающий степень торможения процесса растущих слоев оксида.

Медь (в температурном интервале 300—1000 °С) и железо (500—1000 °С) окисляются по параболическому закону ($n = 2$).

Меры борьбы с газовой коррозией сводятся к подбору соответствующего металла, применению термодиффузионного насыщения алюминием, кремнием, хромом или нанесению жаростойкого металлического (например, хромового) или неметаллического (например, жаростойкой эмали) покрытия.

Радиационная коррозия. Радиоактивное излучение (нейтроны, протоны, дейтроны, α- и β-частицы, γ-излучение) оказывает существенное влияние на протекание коррозионных процессов.

Радиоактивное излучение, не изменяя принципиально механизм коррозии, оказывает влияние на кинетику коррозионных процессов. Изменение скорости коррозионного процесса (ΔK) под действием излучения является функцией трех эффектов:

$$\Delta K = f(\vartheta_p, \vartheta_д, \vartheta_ф).$$

Радиолизный эффект $\vartheta_р$ обусловлен воздействием облучения на коррозионную среду, прежде всего на воду. Образующиеся при радиолизе воды H_2O_2, O_2 и радикалы OH и HO_2 являются энергичными катодными деполяризаторами. Поэтому радиолизный эффект ускоряет катодный процесс. Это в основном характерно для металлов, не имеющих на своей поверхности толстых оксидных пленок.

Деструктирующий эффект $\vartheta_д$ обусловлен упругим и тепловым взаимодействием поверхности металла с облучающими частицами, что приводит к появлению дефектов в поверхностном слое металла и оксидной пленки. Деструктирующий эффект особенно опасен для металлов, коррозионная стойкость которых обусловлена возникновением фазовых защитных слоев (оксидных пленок). Эффект $\vartheta_д$ способствует облегчению протекания анодного процесса.

Фоторадиационный эффект $\vartheta_ф$ заключается в изменении полупроводниковых свойств оксидных и других поверхностных пленок. По сравнению с $\vartheta_р$ и $\vartheta_д$ фоторадиационный эффект мало влияет на скорость коррозии.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Коррозионная стойкость металлов оценивается с помощью специальных шкал стойкости, в том числе — десятибалльной (табл. 9). В табл. 10 приведены сведения, показывающие коррозионные потери различных металлов при коррозионном токе 1 мкА/см², а в табл. 11 сведения о коррозии в различных районах СССР.

9. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости

Группа коррозионной стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	0,001	1
Весьма стойкие	0,001—0,005 0,005—0,01	2 3
Стойкие	0,01—0,05 0,05—0,1	4 5
Пониженно стойкие	0,1—0,5 0,5—1,0	6 7
Малостойкие	1,0—5,0 5,0—10,0	8 9
Нестойкие	10,0	10

Данные о коррозионной стойкости металлов в различных средах приведены в табл. 12 и 13

10. Скорость коррозии при плотности коррозионного тока 1 мкА/см²

Метал	Валентность ионов	Скорость коррозии	
		г/(м²·сут)	мм/год
Al	3	0,012	0,011
Pb	2	0,09	0,030
Cr	3	0,16	0,098
Cr	6	0,08	0,004
Fe	2	0,25	0,012
Cd	2	0,50	0,021
Cu	1	0,57	0,023
Cu	2	0,29	0,012
Mg	2	0,11	0,023
Ni	2	0,28	0,011
Ag	1	0,47	0,034
Zn	2	0,29	0,015
Sn	2	0,53	0,027
Sn	4	0,27	0,013

11. Величина коррозии в различных районах за период продолжительностью 100 ч

Металлы	Москва, промышленная атмосфера		Север, морская атмосфера		Ленинград, сельская атмосфера		Батуми, субтропическая атмосфера	
	г/м²	мм	г/м²	мм	г/м²	мм	г/м²	мм
Fe	15,5	1,97	12,5	1,59	7	0,89	9	1,14
Cd	1,55	0,18	0,7	0,08	0,65	0,07	0,85	0,10
Zn	0,8	0,11	1,0	0,13	0,4	0,06	0,55	0,08
Cu	0,4	0,04	1,2	0,14	0,15	0,02	0,20	0,02
Al	0,1	0,04	0,3	0,11	0,05	0,02	0,05	0,02
Количество ионов Cl^- мг/(м²·сут)	1,8		14		0,18		1,0	
Количество SO_2, мг/м³	0,214		0,0133		0,0107		0,0053	

12. Коррозионная стойкость металлов в кислотах и щелочах

Металл	Массовая доля, %	t, °С	ХСТ, мм/год
	HNO_3		
Al	20—25	20—25	3,36
	40	25	2,05
	75	25	1,14
	85		0,001
Cu, латунь	Любая	Любая	Стойки
Ni	3—10	20	3
Sn	3	20	3,21
Сталь 1Х13	7	20	0,001
Сталь Х18Н10Т	30	2 Кипение	0,007
	30		0,11

Металл	Массовая доля, %	t, °С	ХСТ, мм/год
	H_3BO_3		
Ni	Насыщенный раствор	20	0,1
Pb	Любая	20	Стоек
Сталь 1Х13	Насыщенный раствор	Кипение	0,004
	H_2SiF_6		
Al	10	0	10
Армко-железо	10	70	10
Cu	10	70	2,8
Ni	10	70	2,2
Sn	10	70	3,7
Pb	10	70	3
Ti	10	70	10
Zn	10	70	10

Продолжение табл. 12

Металл	Массовая доля, %	t, °C	ХСТ, мм/год
	H_2SO_4		
Al	1	20	0,14
	50	20	2,4
Бронзы Армко-железо	30—50	90—80	0,05—1,0
	40	20	16
	75	20	0,86
Латунь	10	40	3
	25	40—50	3,5
Cu	10—40	20	0,01
	40	40—60	1,3
Ni	От 60 до концентрированного раствора	20	1
Свинец	10	90	0,07
	60	Кипение	0,08
Сталь Ст3	5	20	4,4
	60	20	1,5
Сталь X18H9T	5	20	0,005
	20	20	4,8
	HCl		
Al	3,5—35	От 20 до кипения	10
Бронзы	10—35	20—40	2,5—15
Cu	20—30	2	10
Ni	10	80	3
	20	80	2,88
Pb	10	20—100	0,1—0,3
Сталь Ст3	1,6	70	17,8
X13	0,5	20	2,3
Сталь X18H10T	1,6	70	11,5
	3	20	1,63
Ti	10	100	62,6
	20	100	257
Cr (покрытие)	Любая	20	3
Zn	Любая	20	3
	CH_3COOH		
Al	1—30	50	0,11
Бронзы	Любая	20—100	0,05—0,5
Латунь	100	80	2,49
Cu	Любая	От 20 до кипения	0,5—7
Sn	5	20	0,45
	90—60	20	0,16
Pb	20	20	0,72
	90	Кипение	6
Ag	Любая	20—40	0,007
Сталь углеродистая	33	20	1,34
Сталь 1X13	10	20	0,1—1
	50	20	3
Сталь X18H10T	50	70	0,001
Ti	5—99,5	Кипение	0,13
	H_3PO_4		
Al	20	20	0,9
Бронзы	От 40 до концентрированного раствора	20	0,01
Латунь	40	20	0,04
Cu	25	95	0,42
	40	20	3,2
Ni	20	20	1
Sn	5	20	3,1
Pb	40	20	0,08
Ag	40—75	Любая	0,08
Сталь X18H9T	23,6	80	0,01
Ti	10	20	0,12
	80	112	Нестоек
	HF		
Al	40	20	15,40
Бронзы Армко-железо	20—40	20—100	0,06—1,5
	конц.	15	0,08
Cu	40—60	20	0,08
Ni	48	20	0,23
Pb	40—60	20	0,08
Сталь Ст3	48	20	13
	70	20	5,8
Сталь X18H10T	40	20	10
	H_2CrO_4		
Al	10	20	0,28
	Концентрированный раствор	20	0,94
Pb	Любая	Любая	Стоек
Сталь 1X13	10	20	0,1
	30—60	100	10
Ti	10	Кипение	0,1
	$H_2C_2O_4$		
Al	10	70—80	1,49
Ni	Насыщенный раствор	20	0,1
Sn	0,75	20	0,001

Продолжение табл. 12

Металл	Массовая доля, %	t, °C	ХСТ, мм/год
	$H_2C_2O_4$		
Pb	Любая	Любая	Нестоек
Сталь Ст3	6,3	20	0,41
Сталь 1X13	10—50	Кипение	10
Ti	0,5—10	35	0,13
	NaOH		
Al	Любая	Любая	10
Бронзы	0,5—35	20—100	0,05—1,0
Cu	50	20—80	0,001—0,05
Ni	50	80	0,001
	NaOH		
Sn	0,8	20	0,2
Pb	Концентрированный раствор	100	3
Сталь Ст3	310 г/л	60	0,07
Сталь 1X13	20	20	0,1
Сталь X18H10T	200 г/л	100	0,09
	620 г/л	100—140	0,18—0,65
Ti	40	Кипение	0,25

13. Коррозионная стойкость металлов в морской воде

Металл	Тип морской воды	t, °C	ХСТ, мм/год
Al	Любая	20	Нестоек
Алюминиевые сплавы типа АМг и АМц	Синтетическая	20	0,003—0,06
Бронзы, латуни Армко-железо	То же	20—60	0,001—0,01
	»	20	0,07
Cu	Любая	20	Стоек
Ni	Синтетическая	20	0,1
Sn	Синтетическая	20	0,001
Pb	То же	20	0,01
Сталь углеродистая	Финского залива	20	0,06
	Черного моря	20	0,05—0,11
Сталь 2X13	Тихоокеанская	20	0,1
Сталь X18H9T	Северо-морская	20	0,1
Ti	Любая	20	Применим

Глава 2. ОБЩЕТЕХНИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

ХИМИЯ

В табл. 1 приведены атомные номера, валентность и атомная масса элементов.

Концентрация растворенных в воде веществ выражается: числом грамм-эквивалентов вещества N, растворенного в 1 л раствора (нормальность); числом граммов вещества C, растворенного в 1 л раствора, г/л; числом граммов вещества P, растворенного в 100 г раствора, %.

Пересчет концентрации P, выраженной в %, на концентрацию C в г/л производится по формуле

$$C = P\rho \cdot 10,$$

где ρ — плотность, г/см³.

Пересчет концентрации N, выраженной в нормальности, на концентрацию C в г/л производится по формуле

$$C = \frac{NM}{z},$$

где M — молекулярная масса; z — валентность.

В табл. 2—5 представлены зависимости между концентрацией и плотностью растворов некоторых химикатов.

В табл. 6 приведены данные о процентном содержании металлов в их солях и окислах для наиболее часто применяемых в гальванотехнике веществ.

Электрохимия. В табл. 7 приведены стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах при температуре 25°С.

Значения электрохимических эквивалентов некоторых элементов приведены в табл. 8.

В табл. 9 приведены значения постоянных a и b в уравнении Тафеля.

Электрокристаллизация. Процесс электрокристаллизации состоит из следующих стадий: 1) переноса разряжающихся ионов из объема электролита к поверхности электрода: ионы проходят через диффузионный слой и наружной границе диффузионной части двойного электрического слоя; 2) перехода ионов на границе фаз со стороны электролита к металлу; происходит частичная десольватация металлических ионов, прохождение их через двойной электрический слой и превращение (разряд) ионов в адсорбированные ионы (ад-ионы)* и атомы (ад-атомы); на этой стадии происходит собственно электрохимическая реакция, при которой ионы, частично теряя сольватную или гидратную оболочку, адсорбируются поверхностью электрода и нейтрализуются электронами; 3) диффузии ад-атомов (ад-ионов) по поверхности электрода к местам роста и построения кристаллической решетки (образование двух- и трехмерных зародышей, внедрение атомов в кристаллическую решетку).

Последнюю стадию, происходящую на поверхности металла, можно представить как суммарный процесс распределения адсорбированных атомов в решетке металлических кристаллов. При этом рассматриваются два предельных случая. В первом случае металлические ионы проходят двойной электрический слой в любом месте поверхности, разряжаются и в виде адсорбированных атомов диффундируют к местам роста и распределяются там в решетке. Во втором случае металлические ионы поступают непосредственно к местам роста на катоде, одновременно нейтрализуются и распределяются в решетке.

Предполагается, что во втором случае подход металлических ионов непосредственно к местам роста с одновременным внедрением нейтральных атомов в кристаллическую решетку

* Ад-ионы — не полностью нейтрализованные, частично дегидратированные ионы.

1. Атомные номера, валентность и атомная масса элементов

Элемент	Символ	Атомный номер	Валентность	Атомная масса	Элемент	Символ	Атомный номер	Валентность	Атомная масса
Азот	N	7	3; 5	14,00					
Алюминий	Al	13	3	26,98	Натрий	Na	11	1	22,98
Барий	Ba	56	2	137,34	Никель	Ni	28	2; 3	58,71
Бериллий	Be	4	2	9,01	Олово	Sn	50	2; 4	118,69
Бор	B	5	3	10,81	Палладий	Pd	46	2; 4	106,40
Бром	Br	35	1; 5	79,90	Платина	Pt	78	2; 4	195,09
Ванадий	V	23	3; 5; 4	50,94	Рений	Re	75	4; 6; 7	186,21
Висмут	Bi	83	3; 5	208,98	Родий	Rh	45	3; 2	102,91
Водород	H	1	1	1,00797	Ртуть	Hg	80	2	200,59
Вольфрам	W	74	6	183,85	Рутений	Ru	44	3; 4; 6; 8	101,07
Железо	Fe	26	2; 3	55,85					
Золото	Au	79	1; 3	196,97	Свинец	Pb	82	2; 4	207,19
Индий	In	49	3	114,82	Селен	Se	34	2; 4	78,96
Йод	J	53	1; 5; 7	126,90	Сера	S	16	2; 4; 6	32,06
Иридий	Ir	77	1; 3; 4	192,22	Серебро	Ag	47	1	107,87
Кадмий	Cd	48	2	112,40	Стронций	Sr	38	2	87,62
Калий	K	19	1	39,10	Сурьма	Sb	51	3; 5	121,75
Кальций	Ca	20	2	40,08	Тантал	Ta	73	5	180,95
Кислород	O	8	2	15,9994	Титан	Ti	22	2; 3; 4	47,90
Кобальт	Co	27	2; 3	58,93	Углерод	C	6	2; 4	12,01
Кремний	Si	14	4	28,08	Уран	U	92	4; 6	238,03
Магний	Mg	12	2	24,31	Фосфор	P	15	3; 5	30,97
Марганец	Mn	25	2; 4; 6; 7	54,93	Фтор	F	9	1	18,99
Медь	Cu	29	1; 2	63,54	Хлор	Cl	17	1; 5; 7	35,45
Молибден	Mo	42	6; 3; 4	95,94	Хром	Cr	24	2; 3; 6	51,99
Мышьяк	As	33	3; 5	74,92	Цинк	Zn	30	2	65,37

2. Соотношение плотности и концентрации водных растворов кислот при 20 °С

Плотность, г/см³	Концентрация, мас. доля, %						
	HCl	HNO_3	H_2SO_4	H_3PO_4	HF	CH_3COOH	H_2CrO_4
1,00	0,36	1,33	0,20	0,30	0,35	1,20	0,45
1,01	2,36	2,16	1,73	2,15	3,0	8,14	1,9
1,02	4,39	3,98	3,24	4,00	5,2	15,40	2,3
1,03	6,43	5,78	4,75	5,84	8,0	23,10	3,0
1,04	8,49	7,53	6,24	7,64	10,1	31,08	6,5
1,05	10,52	9,26	7,70	9,43	14,8	40,20	7,1
1,06	12,51	10,97	9,13	11,19	17,6	53,40	8,0
1,07	14,50	12,65	10,56	12,92	20,0	80,00	9,5
1,08	16,47	14,31	12,00	14,60	22,9	—	11,9
1,09	18,43	15,95	13,36	16,26	25,0	—	12,0
1,10	20,40	17,60	14,70	17,87	30,0	—	12,8
1,12	24,25	20,80	17,43	21,03	36,0	—	15,8
1,14	28,18	23,94	20,13	24,07	43,0	—	18,4
1,16	32,14	27,00	22,60	27,05	—	—	19,1
1,18	36,23	30,00	25,20	30,00	—	—	23,1
1,20	38,32	31,47	26,50	31,35	—	—	23,8
1,25	—	35,94	27,70	32,75	—	—	24,9
1,30	—	40,58	33,82	39,49	—	—	30,0
1,35	—	45,42	39,70	45,88	—	—	34,5
1,40	—	57,00	50,50	57,54	—	—	44,0
1,45	—	79,43	55,45	62,98	—	—	46,7
1,50	—	96,73	60,17	68,10	—	—	50,0
1,60	—	—	69,09	77,60	—	—	54,9
1,70	—	—	77,93	86,38	—	—	65,2
1,80	—	—	87,70	94,57	—	—	—

3. Соотношение плотности и концентрации водных щелочных растворов при 20 °С

Плотность, г/см³	Концентрация, мас. доля, %		
	NaOH	KOH	Na_2CO_3
1,00	0,16	0,20	
1,01	1,04	1,29	1,14
1,03	2,84	3,48	3,05
1,05	4,65	5,66	4,98
1,07	6,47	7,82	6,90
1,09	8,28	9,96	8,85
1,11	10,10	12,08	10,74
1,13	11,92	14,19	12,52
1,15	13,73	16,26	14,35
1,20	18,25	21,38	17,90
1,25	22,82	26,34	—
1,30	27,41	31,15	—
1,35	32,10	35,82	—
1,40	36,99	40,37	—
1,45	42,07	44,79	—
1,50	47,33	49,10	—

4. Соотношение плотности и концентрации растворов аммиака при 20° С

Плотность, г/см³	Концентрация, мас. доля, %	Плотность, г/см³	Концентрация, мас. доля, %
0,998	0,046	0,942	14,29
0,996	0,51	0,940	14,88
0,994	0,98	0,936	16,06
0,992	1,43	0,934	16,65
0,990	1,88	0,930	17,85
0,988	2,35	0,928	18,45
0,984	3,30	0,926	19,06
0,982	3,78	0,924	19,67
0,980	4,27	0,920	20,88
0,978	4,76	0,918	21,50
0,974	5,75	0,916	22,12
0,972	6,25	0,914	22,75
0,970	6,75	0,910	24,03
0,968	7,26	0,908	24,68
0,964	8,29	0,904	26,00
0,962	8,82	0,900	27,33
0,958	9,87	0,894	29,33
0,956	10,40	0,890	30,68
0,954	10,95	0,886	32,09
0,950	12,03	0,882	33,59
0,946	13,14	0,880	34,35

5. Концентрация растворов некоторых солей в зависимости от плотности при 20° С

Плотность г/см³	Концентрация, мас. доля, %	Плотность, г/см³	Концентрация, мас. доля, %
Сернокислая медь		1,109	10
		1,133	12
1,009	1	1,158	14
1,019	2	1,183	16
1,040	4	1,209	18
1,062	6	**Сернокислый цинк**	
1,084	8	1,019	2
1,107	10	1,040	4
1,131	12	1,062	6
1,154	14	1,084	8
1,180	16	1,107	10
1,206	18	1,131	12
Сернокислый никель		1,155	14
		1,180	16
1,006	1	1,232	20
1,020	2	1,378	30
1,042	4		
1,063	6		
1,085	8		

6. Металл в пересчете на его соль или окисел

Металл	Химическая формула соли или окисла	Количество металла, %
Cu	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	25
	CuCN	71
Ni	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	21
Zn	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	23
	ZnO	81
	$Zn(CN)_2$	56
Cr	CrO_3	52
Cd	CdO	43
Sn	$SnSO_4$	55
	$SnCl_4 \cdot 2H_2O$	53
Pb	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	81
	PbO	93
Ag	$AgNO_3$	63
Au	$KAu(CN)_2$	68

7. Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах относительно н. в. э. (ряд напряжений)

Электрод	E_0, В	Электрод	E_0, В
Li/Li^+	−3,045	Co/Co^{2+}	−0,277
Rb/Rb^+	−2,925	Ni/Ni^{2+}	−0,250
K/K^+	−2,923	Mo/Mo^{3+}	−0,20
Ba/Ba^{2+}	−2,90	Sn/Sn^{2+}	−0,136
Sr/Sr^{2+}	−2,89	Pb/Pb^{2+}	−0,126
Ca/Ca^{2+}	−2,87	Fe/Fe^{3+}	−0,036
Na/Na^+	−2,714	$D_2/2D^+$	−0,0034
Mg/Mg^{2+}	−2,37	$H_2/2H^+$	0,000
Be/Be^{2+}	−1,847	Sb/Sb^{3+}	+0,24
Al/Al^{3+}	−1,662	As/As^{3+}	+0,247
Ti/Ti^{2+}	−1,628	Bi/Bi^{3+}	+0,32
Zr/Zr^{4+}	−1,529	Cu/Cu^{2+}	+0,337
Ti/Ti^{3+}	−1,21	Co/Co^{3+}	+0,4
V/V^{2+}	−1,186	Ru/Ru^{3+}	+0,45
Nb/Nb^{3+}	−1,1	Cu/Cu^{+}	+0,521
Cr/Cr^{3+}	−0,91[illegible]	$2Hg/Hg_2^{2+}$	+0,789
Zn/Zn^{2+}	−0,763	Ag/Ag^+	+0,799
Cr/Cr^{2+}	−0,744	Hg/Hg^{2+}	+0,854
Fe/Fe^{2+}	−0,440	Pd/Pd^{2+}	+0,987
Cd/Cd^{2+}	−0,403	Pt/Pt^{2+}	+1,2
In/In^{3+}	−0,342	Au/Au^{3+}	+1,50
Tl/Tl^+	−0,336	Au/Au^+	+1,691

8. Электрохимические эквиваленты

Химический элемент	Валентность	Электрохимический эквивалент	
		мг/Кл	г/(А·ч)
Al	3	0,093	0,336
Bi	3	0,72	2,599
H	1	0,010	0,037
W	6	0,317	1,143
	3	0,624	2,286
Fe	2	0,289	1,042
	3	0,193	0,695
Au	1	2,043	7,357
In	3	0,396	1,427
J	1	1,315	4,73
	5	0,263	0,946
Cd	2	0,582	2,097
O	2	0,083	0,298
Co	2	0,305	1,099
Mg	2	0,126	0,454
Mn	2	0,285	1,025
Cu	2	0,330	1,186
	1	0,659	2,372
Ni	2	0,304	1,095
	3	0,203	0,730
Sn	4	0,307	1,107
	2	0,615	2,214

Продолжение табл. 8

Химический элемент	Валентность	Электрохимический эквивалент	
		мг/Кл	г/(А·ч)
Pd	2	0,553	1,990
Pt	2	1,011	3,640
	4	0,506	1,821
Rh	3	0,356	1,280
Pb	2	1,074	3,865
	4	0,537	1,933
Ag	1	1,118	4,025
Sb	3	0,421	1,514
Ti	3	0,166	0,596
Cl	1	0,367	1,323
Cr	6	0,090	0,323
	3	0,180	0,648
Zn	2	0,339	1,220

9. Значения постоянных a и b для реакции катодного выделения водорода на разных металлах при 20 °С

Материал электрода	Раствор	a, В	b, В
Pb	1,0 н. H_2SO_4	1,56	0,110
Tl	1,7 н. H_2SO_4	1,55	0,140
	1,0 н. H_2SO_4	1,415	0,113
Hg	1,0 н. HCl	1,406	0,116
	1,0 н. KOH	1,51	0,105
Cd	1,3 н. H_2SO_4	1,40	0,120
Zn	1,0 н. H_2SO_4	1,24	0,118
Sn	1,0 н. HCl	1,24	0,116
Cu	1,0 н. H_2SO_4	0,80	0,115
	1,0 н. HCl	0,95	0,116
Ag	5,0 н. H_2SO_4	0,95	0,13
	1,0 н. HCl	0,70	0,125
Fe	2,0 н. NaOH	0,76	0,112
Ni	0,11 н. NaOH	0,64	0,100
Co	1,0 н. HCl	0,62	0,140
Pd	1,1 н. KOH	0,53	0,130
W	1,0 н. HCl	0,23	0,040
	5,0 н. HCl	0,55	0,11
Pt	1,0 н. HCl	0,10	0,13
	1,0 н. NaOH+ +1,5 н. Na_2SO_4	0,31	0,097

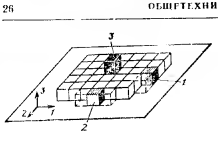


Рис. 1. Схема роста двухмерного зародыша

реализуется, когда поверхность катода почти полностью блокирована поверхностно активным веществом.

Скорость протекания всего процесса в целом определяется стадией, сопровождающейся наибольшим торможением, причинами которого могут быть замедленный перенос разряжающихся ионов к катоду, т. е. концентрационное перенапряжение (1-я стадия); замедленный разряд ионов, который обусловлен трудностью переноса заряда через двойной электрический слой и изменением физико-химического и энергетического состояния ионов (дегидратация, десольватация, распад комплексных ионов и др.), т. е. электрохимическое перенапряжение (2-я стадия), трудности, связанные с построением кристаллической решетки (замедленная диффузия ад-атомов или ад-ионов по поверхности катода к местам роста кристаллов, затруднения при внедрении атомов в кристаллическую решетку или при образовании двух- или трехмерных кристаллических зародышей), т. е. кристаллизационное перенапряжение (3-я стадия). Значения кристаллизационного перенапряжения сравнительно невелики и зависят от природы металла и состояния поверхности катода, которое во время электролиза меняется в результате адсорбции посторонних ионов и молекул органических веществ. Для многих металлов (Sn, Pb, Ag, Hg_2, Cd и др.), имеющих сравнительно большие токи обмена, кристаллизационное перенапряжение составляет всего лишь несколько милливольт и возникает, когда электрохимическое перенапряжение при выделении этих металлов очень мало, например, при электролизе растворов простых солей этих металлов в отсутствие поверхностно-активных добавок.

Большое значение при электролизе имеет так называемое пассивационное перенапряжение, или перенапряжение ингибирования, обусловленное прочной адсорбцией посторонних частиц на поверхности электрода.

Кроме перечисленных причин торможения электродного процесса, существуют факторы, затрудняющие процесс вследствие медленного протекания одной из химических реакций, составляющих суммарную электродную реакцию. Это явление носит название химического (реакционного) перенапряжения.

Таким образом, процесс выделения металла на катоде протекает при сдвиге, иногда весьма значительном, потенциала (по сравнению с равновесным) в сторону отрицательных значений для преодоления указанных торможений.

После смещения потенциала катода в сторону отрицательных значений (по сравнению с равновесным потенциалом выделяемого металла) в растворе начинается образование кристаллических зародышей выделяемого металла на электроде. Первоначально образуемые зародыши металла имеют толщину нескольких атомных слоев, и слой этих зародышей может рассматриваться как двухмерный. Дальнейший рост двухмерного зародыша может происходить как в плоскости самого зародыша, так и в направлении, перпендикулярном плоскости двухмерного зародыша.

На рис. 1 схематично показан двухмерный зародыш и направления его роста. Рост первоначального двухмерного зародыша может принципиально идти по трем направлениям, указанным на рис. 1 стрелками *1*, *2* и *3*. Энергетически наиболее вероятным направлением роста является направление *1*, так как работа образования зародыша в положении *1* минимальна и минимально число свободных граней вновь образуемого зародыша. В положении *2* число свободных граней нового зародыша будет на одну больше, и поэтому больше работа его образования, и, следовательно, рост двухмерного кристалла в направлении *2* будет менее вероятен, чем в направлении *1*. Наконец, наименее вероятным направлением роста является направление *3*.

Обычно рост объемного кристалла выделяемого металла идет по всем направлениям, хотя скорость роста в отдельных направлениях более высокая. Наряду с образованием зародышей металла иногда возможен процесс их окисления, т. е. растворения, и наблюдаемая скорость роста металлического осадка является разностью скоростей образования и растворения выделяемого металла.

Скорость роста металлического катодного осадка в различных направлениях зависит от режима электролиза. При низких значениях поляризующего катодного тока и незначительном смещении катодного потенциала от равновесного значения может произойти замедление роста кристалла в отдельных направлениях, и кристалл начнет расти только в одном направлении. Такая приобретая нитевидную форму. Такая форма наблюдается при кристаллизации Ag из раствора $AgNO_3$ в присутствии некоторых добавок, например олеиновой кислоты. Это связано с тем, что при малых плотностях тока происходит пассивация всех, кроме одной, граней кристалла вследствие адсорбции на них поверхностно-активных веществ, которые всегда содержатся в растворе. Адсорбция позволяет на одной из граней поддерживать даже при малой силе тока такую плотность тока, которая превышает скорость нетупления к этой грани поверхностно-активных веществ и обеспечивает рост этой грани.

С ростом силы поляризующего тока скорость роста осадка на катоде возрастает. При этом увеличивается число возникающих в различных точках растущего осадка новых кристаллических зародышей. Расстояние между новыми возникающими зародышами и их число зависят от концентрации раствора, с уменьшением которой расстояние и число зародышей возрастают.

Большое влияние на структуру осадков при катодном выделении металлов оказывают поверхностно-активные вещества, содержащиеся в растворе, которые, адсорбируясь на растущих гранях кристалла, тормозят их рост и приводят к возникновению новых многочисленных кристаллических зародышей, благодаря чему в этих условиях образуются плотные мелкокристаллические осадки. Часто органические добавки входят в состав катодных осадков. Получению мелкокристаллических плотных катодных покрытий способствуют и другие факторы, приводящие при данной силе тока к увеличению катодной поляризации: например, использование электролитов, содержащих комплексные ионы выделяемого металла.

По степени трудности восстановления ионов на катоде металлы условно можно разделить на три группы.

К 1-й группе относятся металлы, восстанавливающиеся с низким перенапряжением (Sn, Cd, Zn, Cu, Ag и др.). Выделение этих металлов происходит в основном на активных участках катодов без заметной химической поляризации.

Металлы 2-й группы, восстанавливающиеся с высоким перенапряжением (Fe, Co, Ni, Cr, Mn и др.), склонны к пассивированию. Существование на катоде такой пленки вследствие адсорбции чужеродных частиц повышает перенапряжение и позволяет осаждать также металлы из некоторых их солей. При этом покрытия не отличаются высокой чистотой и содержат примеси в виде окиси, гидроокиси, водорода и др. К 3-й группе относят металлы, которые пока не удается получить из водных электролитов (Mo, W, Nb, Ta, Mg, Ti и др.). Для этих металлов характерна повышенная реакционная способность по отношению к среде и образование поверхностных соединений. Они выделяются на катоде в виде тонкого слоя окиси или гидроокиси.

Рассеивающая и кроющая способность электролитов. Распределение гальванического покрытия по поверхности деталей практически никогда не бывает равномерным: на кромках и выступах толщина покрытия значительно больше, чем на впадинах детали, в глубоких пазах и отверстиях покрытия часто отсутствуют. Неравномерность покрытия зависит от распределения силовых линий электрического тока по профилю катода.

Распределение тока по поверхности катода зависит: от геометрических факторов — размера и формы электродов и ванны, расположения электродов относительно друг друга и относительно стенок электролитической ванны; от электрохимических факторов — электропроводимости

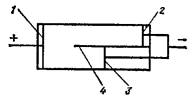


Рис. 2. Ячейка Филда:
1 — анод; 2 — дальний катод; 3 — ближний катод; 4 — изолирующая перегородка

электролита и характера изменения катодной поляризации с изменением плотности тока. Распределение металла, в свою очередь, зависит от распределения тока и от характера изменения выхода металла по току с изменением плотности тока.

Различают первичное и вторичное распределение тока. Первичное зависит от геометрических параметров; оно наименее равномерно и наблюдается при отсутствии электродной поляризации; характерная особенность первичного распределения тока — его независимость от абсолютных геометрических размеров ванны; оно одинаково для геометрически подобных систем любого масштаба. Вторичное, действительное, распределение тока отличается от первичного большей равномерностью; оно зависит от поляризуемости катода dE/di, удельной электропроводимости раствора $\varkappa$ и геометрических размеров системы.

Способность электролита изменять первичное распределение тока, обусловленное только соотношением геометрических параметров, называют рассеивающей способностью электролита. Обычно этот термин употребляют и

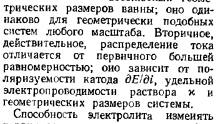


Рис. 8. Ячейка Херринга и Блюма:
1 — перфорированный анод; 2 — дальний катод; 3 — ближний катод; A1, A2, A3 — амперметры

для оценки способности электролита давать равномерные по толщине покрытия. Поэтому принято различать рассеивающую способность электролитов по току (РСт) и рассеивающую способность электролитов по металлу (РСм), хотя второе понятие нельзя считать вполне строгим.

Для экспериментального определения рассеивающей способности используют электролизную ячейку Филда (рис. 2) или ячейку Херринга и Блюма (рис. 3). В первом случае рассеивающую способность PC, %, определяют по формуле

$$PC = \frac{K - M}{K + M - 2} 100,$$

где K — первичное распределение, выраженное отношением расстояний от анода до дальнего и ближнего катодов, т. е. $K = l_д/l_б$; M — вторичное, фактическое, распределение металла, выраженное отношением масс металлов, выделившихся на ближнем и дальнем катодах, т. е. $M = M_б/M_д$.

Во втором случае для определения рассеивающей способности, %, пользуются формулой

$$PC = \frac{K - M}{K} 100.$$

Отношение K принимают равным пяти. Максимальная рассеивающая способность достигается тогда, когда привес металла на ближнем и дальнем катодах одинаков, т. е. $M = 1$, и, следовательно, $PC = 80$ %.

Значения рассеивающей способности для некоторых типовых электролитов приведены в табл. 10.

Для экспериментального определения PC электролитов применяют также

10. Рассеивающая способность электролитов (по Херрингу и Блюму)

Электролит	PC, %
Хромирования	−50÷−10
Цинкования:	
кислый	−2÷−10
цианистый	55—65
Меднения:	
кислый	0—15
цианистый	55—68
Никелирования	0—20
Оловянирования:	
кислый	0—30
щелочной	60—74
Серебрения	40—60

ячейки с угловыми катодами и щелевые ячейки.

Под микрорассеивающей способностью понимают способность электролита образовывать равномерные осадки на микрорельефе поверхности катода. Микрорассеивающую способность выражают отношением толщин покрытий на различных участках микроуглублений $\delta_в/\delta_в$ и $\delta_д/\delta_1$ [$\delta_в$ и $\delta_д$ — толщина слоя покрытия на вершине угла и на средней части одной из сторон выемки соответственно (рис. 4)]. По мере увеличения отношений $\delta_в/\delta_в$ и $\delta_д/\delta_1$ возрастает выравнивающая способность электролита, на которую влияют значение катодной поляризации и введение в электролит специальных выравнивающих добавок.

Кроющая способность зависит от условий электролиза, природы покрываемого металла, состояния его поверхности (пассивное или активное), неоднородности поверхности металла по составу и структуре, характера предварительной обработки электродов перед покрытием и др. Она характеризует полноту покрытия, так как толщина слоя не принимается во внимание. На рис. 5 схематично показана разница между кроющей и рассеивающей способностями электролита на электроде в ячейке Хулла. Рассеивающая способность представлена как отношение $\delta_д/\delta_1$, где $\delta_д$ — толщина покрытия в середине катода, а δ_1 — на краю катода. Кроющая способность t определяется как величина покрытой поверхности катода в ячейке Хулла. В качестве меры кроющей способности иногда принимают ту минимальную плотность тока, при которой только начинается осаждение покрытия. Для изучения кроющей способности используют угловые катоды с различными углами и длинами углов, щелевые катоды, шлицевые ячейки, ячейки Хулла или перфорированную шкалу Пэна.

Кроющая способность увеличивается с повышением плотности тока. Это используют при хромировании. Первоначально производят кратковременное хромирование с повышенной плотностью тока (толчок); рабочую плотность тока устанавливают после того, как все изделие покроется тонким слоем хрома. Кроющая способность хромовой ванны на никеле, алюминии

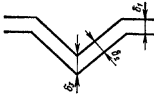


Рис. 4. Угловая риска для определения микрорассеивающей способности

и его сплавах хуже, чем на меди и железе. Она может быть улучшена путем осаждения соответствующего промежуточного слоя.

Если рассеивающая способность важна для всех гальванических ванн, то кроющая способность имеет существенное значение только для хромового электролита.

Выход по току. На катоде кроме осаждения металла происходят и другие процессы: выделение водорода, восстановление металлов до более низкой валентности (Fe^{3+} до Fe^{2+}), а также восстановление органических веществ, попавших в электролит. В результате этого суммарное количество электричества, затрачиваемое на выделение вещества, превышает количество электричества, рассчитанное по закону Фарадея.

Это явление характеризуется коэффициентом полезного использования тока, или выходом по току (%), который определяется следующим отношением:

$$BT = \frac{Q_т}{Q_п} 100 = \frac{\Delta m_ф}{\Delta m_т} 100,$$

где $Q_т$, $Q_п$ — количества электричества, соответственно теоретически (по закону Фарадея) и практически рас-

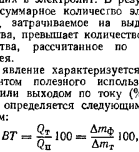


Рис. 5. Рассеивающая и кроющая способности покрытия на электроде ячейки Хулла

ходуемые на единицу продукта; $\Delta m_{ф}$, $\Delta m_{т}$ — количества вещества, соответственно фактически и теоретически выделившихся на электроде.

В гальванотехнике значение выхода по току определяется отношением количества металла, осажденного на катоде (катодный выход по току) или растворившегося на аноде (анодный выход по току), к количеству металла, рассчитанному по закону Фарадея.

В соответствии с законом Фарадея расчет толщины δ (мкм) осаждаемого металлического покрытия проводят по формуле

$$\delta = \frac{3{,}6 i_к K_э B T \tau_э}{\rho},$$

где ρ — плотность металла.

Для расчета времени, необходимого для осаждения покрытия заданной толщины δ, используют соотношение

$$\tau_э = \frac{\delta \rho}{3{,}6 i_к K_э B T}.$$

Напряжение на ванне, необходимое для правильного выбора источника тока, определяют по формуле

$$U = (1 + \beta)\,[E_а - E_к + (1 + \alpha) \times \times IR],$$

где β — коэффициент, учитывающий потери напряжения на контактах покрываемых деталей с подвесочным приспособлением; $E_а$, $E_к$ — потенциалы анода и катода соответственно, В; α — коэффициент, учитывающий потери напряжения в электролите за счет газонаполнения; I — сила тока на ванне, А; R — сопротивление электролита, Ом.

Расчет напряжения на ванне проводят применительно к столбу электролита сечением 1 $дм^2$ и длиной l, равной расстоянию между анодом и катодом.

В этом случае вместо силы тока I принимается средняя плотность тока $i_{ср}$, которая вычисляется как среднеквадратичная из значений анодной и катодной плотностей тока, т. е

$$i_{ср} = \sqrt{i_к i_а}.$$

Сопротивление электролита (Ом)

$$R = \frac{l}{s\varkappa} = \frac{l}{\varkappa},$$

где l — расстояние катод—анод, см; s — площадь сечения в 1 $дм^2$; $\varkappa$ — удельная электропроводимость, См/м.

В табл. 11 представлены все необходимые для расчета сведения и зна

11. Основные параметры гальванических ванн

Электролит	Плотность тока, А/дм²		Потенциал, В		10^4 См/м	γ	β
	$i_к$	$i_а$	$E_к$	$E_а$			
Хромирования	27,7	10,0	−0,80	+1,80	0,60	0,20	0,10
Никелирования	1,0	0,5	−0,68	+0,30	0,40	0,01	0,05
Цинкования:							
цианистый	1,0	1,0	−1,70	−1,20	0,20	0,10	0,04
аммиакатный	1,0	1,0	−1,10	−0,90	0,11	0,02	0,04
кислый	1,0	1,0	−0,78	−0,60	0,10	0,01	0,04
Кадмирования:							
цианистый	1,0	1,0	−1,60	−1,20	0,15	0,10	0,04
кислый	1,0	1,0	−0,48	−0,30	0,08	0,02	0,04
Меднения:							
кислый	1,0	1,0	+0,25	+0,35	0,50	0,02	0,02
цианистый	1,0	0,5	−1,50	−0,30	0,18	0,10	0,04
Серебрения:							
цианистый	0,5	0,5	−0,70	+0,10	0,05	0,01	0,02
роданисто-синеродистый	0,5	0,5	−0,60	+0,80	0,17	0,01	0,02
Золочения:							
цианистый	0,3	0,3	−1,40	+0,08	0,06	0,10	0,05
лимоннокислый	0,2	0,3	−0,90	+1,00	—	—	—
Лужения:							
кислый	1,0	1,0	−0,50	+0,15	0,20	0,01	0,03
щелочной	1,0	2,0	−1,50	−0,80	0,18	0,15	0,05

чения для наиболее распространенных электролитов.

Минимальное напряжение источника тока определяется как сумма напряжений на клеммах ванны и потерь напряжения в токопроводных шинах, составляющих до 10 %.

ФИЗИКА

В табл. 12 приведены физические константы металлов

Первод чисел твердости на предел прочности дан в табл. 13.

12. Физические константы металлов

Символ	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Удельное электрическое сопротивление ρ, 10^{-4} Ом·м	Удельная электропроводность $\varkappa$, 10^4 См/м	Удельная теплоемкость c_p, Дж/(кг·К)	Теплопроводность λ при 20 °С, Вт/(м·К)	Микротвердость	Температурный коэффициент линейного расширения α, 10^{-6} К$^{-1}$
As	5,73	814	610	0,350	2,8	343,2	—	—	5,0
Sb	6,67	630	1440	0,386	2,6	209,3	18,84	35—40	10,8
Al	2,70	658	2060	0,028	36,0	900,1	221,90	15—25	23,1
Pb	11,34	327	1750	0,207	4,8	129,8	35,59	4—7	28,0
Be	1,82	1285	2770	0,059	16,9	2177,0	159,10	60—140	12,0
Cr	7,19	1890	2500	0,039	6,7	460,5	272,10	До 70 *	6,6
Fe	7,86	1530	2740	0,097	10,3	452,1	72,85	До 60	12,5
Ga	5,90	30	2064	0,395	—	335,1	—	—	18,0
Ge	5,35	958	—	890	1,1	305,8	—	—	6,0
Au	19,30	1063	2960	0,023	45,7	129,8	314,01	18,5	14,2
In	7,31	156	1450	0,084	12,0	234,4	23,87	1	41,7
Ir	22,65	2454	5300	0,05	18,9	129,8	58,62	—	6,8
Co	8,83	1492	2900	0,062	16,1	389,3	71,18	125	12,3
Cd	8,64	321	767	0,076	14,6	230,3	92,95	16	31,0
Cu	8,93	1083	2600	0,017	60,0	385,2	319,50	35	16,5
Mo	10,2	2622	4800	0,052	19,2	247,0	146,50	~16	5,3
Mn	7,30	1247	2150	1,850	0,54	505,6	50,24	—	22,0
Mg	1,74	650	1102	0,046	22,2	1017,0	171,66	35	26,0
Ni	8,90	1452	2730	0,068	14,7	448,0	90,00	80—120	12,5
Pd	12,0	1555	4000	0,109	9,26	286,1	67,00	—	10,6
Pt	21,45	1774	4400	0,098	10,2	134,0	71,18	—	8,9
Re	20,9	3170	—	0,158	6,0	136,1	—	—	4,0
Rh	12,44	1966	4500	0,043	23,2	247,0	87,92	146	9,0
Ru	12,30	2500	4900	0,076	13,2	230,3	—	—	10,0
Ag	10,50	960	2210	0,016	62,5	234,4	418,70	25	19,2
Se	4,81	220	680	0,114	8,8	3220,0	—	—	57,0
Te	6,24	452	1300	5,000	—	205,3	4,19	—	17,2
Th	11,83	303	1457	0,150	5,5	133,8	50,30	—	29,0
Ti	4,50	1820	3300	0,800	1,2	473,4	37,68	160—200	8,5
Ta	16,6	3000	4100	0,144	6,1	159,1	54,45	—	6,5
V	5,9	1720	3150	0,190	3,8	502,4	—	200	7,8
W	19,3	3380	6000	0,050	20,0	134,0	159,10	~350	4,5
Bi	9,87	271	1560	1,010	0,99	125,6	8,37	9	12,0
Sn	7,28	232	2270	0,115	8,7	226,1	67,00	40	23,0
Zn	7,13	419	906	0,055	16,9	385,2	125,60	35	36,0
Zr	6,53	1860	3200	0,410	—	284,4	—	—	14,3

* Электролитический хром 600—1100.

13. Перевод чисел твердости на прочность для сталей

HV	HB	HRC	σ_B, МПа*	HV	HB	HRC	σ_B, МПа*
100	100	—	350	300	300	29,7	1080
110	110	—	396	310	310	31,1	1116
120	120	—	432	320	320	32,4	1152
130	130	—	468	600	546	54,5	1966
140	140	—	504	620	563	55,5	2027
150	150	—	540	640	579	56,5	2084
160	160	1,0	576	660	596	57,5	2146
170	170	6,0	612	680	—	58,5	—
180	180	8,0	648	700	—	59,5	—
190	190	11,0	684	720	—	60,5	—
200	200	12,6	720	740	—	61,4	—
210	210	14,2	756	760	—	62,2	—
220	220	16,0	792	780	—	63,0	—
230	230	18,0	828	800	—	63,8	—
240	240	20,0	864	820	—	64,8	—
250	250	22,0	900	840	—	65,4	—
260	260	23,5	936	860	—	66,0	—
270	270	25,2	972	880	—	66,7	—
280	280	26,8	1008	900	—	67,3	—
290	290	28,3	1044				

* $\sigma_B = 0{,}6\ HB$.

14. Полная площадь поверхности цилиндрических тел (дм²)

Высота (длина), мм	Диаметр цилиндра, мм						
	3	5	8	10	12	16	20
0	0,0014	0,004	0,01	0,015	0,0225	0,035	0,063
2	0,0042	0,0067	0,017	0,024	0,034	0,049	0,081
3	0,0061	0,012	0,023	0,03	0,041	0,058	0,091
5	0,0089	0,0166	0,03	0,04	0,0525	0,073	0,11
8	0,011	0,019	0,035	0,047	0,06	0,082	0,125
10	0,013	0,023	0,04	0,053	0,068	0,091	0,138
12	0,016	0,0275	0,0476	0,062	0,08	0,10	0,157
15	0,018	0,032	0,055	0,072	0,09	0,12	0,176
18	0,02	0,035	0,06	0,078	0,0975	0,13	0,19
20	0,025	0,043	0,073	0,093	0,116	0,15	0,22
25	0,03	0,05	0,085	0,11	0,135	0,18	0,25
30	0,034	0,058	0,098	0,125	0,154	0,2	0,283
35	0,039	0,067	0,11	0,14	0,173	0,22	0,32
40	0,044	0,0745	0,12	0,156	0,192	0,248	0,345
45	0,048	0,08	0,136	0,17	0,21	0,27	0,38
50	0,053	0,09	0,15	0,187	0,23	0,295	0,43
55	0,058	0,098	0,16	0,200	0,25	0,317	0,44
60	0,0625	0,107	0,17	0,22	0,27	0,345	0,47
65	0,067	0,114	0,186	0,23	0,286	0,365	0,5
70	0,072	0,121	0,2	0,25	0,30	0,39	0,55
75	0,076	0,13	0,21	0,265	0,32	0,41	0,565
80	0,0814	0,138	0,22	0,28	0,346	0,435	0,59
85	0,086	0,145	0,235	0,30	0,36	0,46	0,62
90	0,09	0,15	0,248	0,315	0,38	0,485	0,66
95	0,096	0,16	0,26	0,33	0,40	0,50	0,69
100							

МАТЕМАТИКА

Определение площади поверхности деталей. Площадь поверхности деталей вычисляют, используя размеры деталей, указанные в чертеже, или измеряя детали штангенциркулем, линейкой или другим измерительным инструментом.

Площади поверхности деталей, имеющих форму прямых геометрических тел (призмы, конуса, цилиндра), определяются по формулам расчета поверхности. Площадь поверхности деталей, имеющих сложную конфигурацию, условно разделяют на более простые элементы, площади которых можно легко вычислить. При этом участки площади поверхности, имеющие неправильную форму, приближенно приравнивают к более простым фигурам (треугольнику, прямоугольнику, кругу), пренебрегая такими участками деталей, как фаски, радиусы, закругления, шлицы. Площади поверхности цилиндрических тел, к которым относятся многие детали, полученные точением, можно определить по табл. 14, где представлена полная площадь поверхности цилиндра различных диаметров и длины. Если деталь типа втулки имеет два диаметра — наружный и внутренний, то при определении ее площади поверхности по табл. 14 допускаемая ошибка будет незначительной и ею можно пренебречь, так как торцовая поверхность цилиндра компенсируют поверхность внутренней полости при длине цилиндра больше его диаметра.

В первой строке табл. 14 (высота равна нулю) даны значения удвоенной площади поверхности круга; эти значения можно использовать при определении площади поверхности дисков, шайб.

В табл. 15 приведены площади поверхностей винтов с цилиндрической головкой в зависимости от диаметра резьбы и длины винта.

15. Площадь поверхности винта (дм²) с цилиндрической головкой в зависимости от длины винта и диаметра резьбы

Длина винта, мм	Диаметр резьбы								
	M3	M4	M5	M6	M8	M10	M12	M16	M20
8	0,0195	0,0250	0,0340	—	—	—	—	—	—
10	0,0220	0,0310	0,0435	0,0590	—	—	—	—	—
12	0,0235	0,0345	0,0480	0,0615	0,0935	—	—	—	—
15	0,0255	0,0385	0,0530	0,0700	0,1060	—	—	—	—
18	0,0290	0,0420	0,0575	0,0775	0,1160	0,160	0,210	—	—
22	0,0330	0,0475	0,0640	0,0830	0,1250	0,180	0,230	—	—
25	0,0360	0,0510	0,0685	0,0890	0,1350	0,195	0,250	0,380	—
30	0,0405	0,0575	0,0765	0,0980	0,1500	0,210	0,280	0,420	—
35	—	0,0635	0,0840	0,1100	0,1650	0,225	0,300	0,465	0,629
40	—	—	0,0920	0,1200	0,1750	0,240	0,310	0,490	0,680
45	—	—	0,1000	0,1300	0,1900	0,260	0,330	0,515	0,731
50	—	—	—	0,1400	0,2000	0,270	0,350	0,540	0,762
60	—	—	—	—	—	—	0,390	0,590	0,825

Глава 3. ПРИМЕНЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Классификация покрытий. В зависимости от требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам деталей, различают три типа покрытий:

защитные, применяемые для защиты от коррозии деталей в различных агрессивных средах;

защитно-декоративные, применяемые для декоративной отделки деталей с одновременной защитой их от коррозии;

специальные, применяемые для придания поверхности деталей специальных свойств (износостойкости, паяемости, твердости, электроизоляционных, магнитных свойств и др.), восстановления изношенных деталей или обеспечивающие защиту основного металла от особых сред (местная защита от цементации, азотирования и пр.).

По способу защитного действия гальванические покрытия делят на катодные и анодные. Катодные покрытия имеют более положительный, а анодные более электроотрицательный электродные потенциалы по сравнению с потенциалом металла, на который они нанесены. Так, например, Cu, Ni, Ag, Au, осажденные на сталь, являются катодными покрытиями, а Zn и Cd по отношению к стали — анодными.

Защитные действия покрытий зависят не только от природы металла, но и от состава коррозионной среды. Олово по отношению к Fe в растворах неорганических кислот и солей является катодным покрытием, а в ряде органических кислот (пищевых консервах) — анодным. Катодные покрытия защищают металл детали механически, изолируя его от окружающей среды. Основное требование к катодным покрытиям — беспористость. Анодные покрытия защищают металл детали главным образом электрохимически. Поэтому степень пористости анодных покрытий в отличие от катодных не играет существенной роли.

Обозначение покрытий. Для краткого изменования различных видов покрытий в конструкторской и нормативно-технологической документации приняты специальные условные обозначения (шифры) покрытий.

Шифр покрытий включает сведения о способе нанесения (за исключением гальванических покрытий) (табл. 1), материале покрытия (начальные буквы металла покрытия) (табл. 2), признаке, характеризующем физико-механические свойства покрытия (табл. 3), толщине покрытия (табл. 4), декоративные свойства покрытий — по ГОСТ 21484-76 и о виде дополнительной обработки (табл. 5).

Примеры условных обозначений покрытий приведены в табл. 6.

Выбор покрытий. При выборе покрытий в соответствии со стандартом ГОСТ 14623—69 следует учитывать назначение и материал детали, условия эксплуатации деталей, назначение и свойства покрытия, способ нанесения покрытия, допустимость контактов соприкаемых металлов и экономическую целесообразность применения этого покрытия.

Условия эксплуатации. Коррозионное воздействие среды, определяемое условиями эксплуатации изделий, является одним из важнейших факторов, обусловливающих выбор покрытий.

Условия эксплуатации в соответствии с ГОСТ 14007—68 в зависимости от коррозионной агрессивности среды (степени загрязнения воздуха коррозионно-активными агентами, температуры окружающей среды и других климатических факторов) классифицируют по группам: легкая — Л, средняя — С, жесткая — Ж, очень жесткая — ОЖ.

Характеристики условий различных групп эксплуатации приведены в табл. 5 гл. 1.

Требования к поверхности основного металла. Качество поверхности основного металла, на которые наносятся гальванические покрытия, должно со-

1. Способ нанесения покрытий

Способ нанесения покрытия	Условное обозначение способа
Катодное восстановление	—
Химический	Хим
Анодное окисление	Ан

2. Наименование материала покрытий и их обозначение

Наименование	Обозначение покрытия
Алюминий	А
Алюминий—цинк	А-Ц
Висмут	Ви
Вольфрам	В
Железо	Ж
Золото	Зл
Золото—серебро	Зл-Ср
Золото—серебро—медь	Зл-Ср-М
Золото—сурьма	Зл-Су
Золото—никель	Зл-Н
Золото—цинк—никель	Зл-Ц-Н
Золото—медь	Зл-М
Золото—медь—кадмий	Зл-М-Кд
Золото—кобальт	Зл-Ко
Золото—никель—кобальт	Зл-Н-Ко
Золото—платина	Зл-Пл
Золото—индий	Зл-Ин
Индий	Ин
Иридий	Ир
Кадмий	Кд
Кадмий—титан	Кд-Ти
Кобальт	Ко
Марганец	Мц
Медь	М
Медь—олово (бронза)	М-О
Медь—олово—цинк	М-О-Ц
Медь—цинк (латунь)	М-Ц
Молибден	Мо
Молибден—марганец—кремний	Мо-Мц-Кр
Никель	Н
Никель—бор	Н-Б
Никель—вольфрам	Н-В
Никель—кадмий	Н-Кд
Никель—кобальт	Н-Ко
Никель—фосфор	Н-Ф
Никель—кобальт—вольфрам	Н-Ко-В
Никель—кобальт—фосфор	Н-Ко-Ф
Олово	О
Олово—висмут	О-Ви
Олово—кадмий	О-Кд
Олово—кобальт	О-Ко
Олово—никель	О-Н
Олово—свинец	О-С
Олово—цинк	О-Ц
Палладий	Пд
Палладий—никель	Пд-Н
Платина	Пл
Рений	Re
Родий	Рд
Рутений	Ру
Свинец	С
Серебро	Ср
Серебро—медь	Ср-М

2*

Продолжение табл. 2

Наименование	Обозначение покрытия
Серебро—сурьма	Ср-Су
Серебро—палладий	Ср-Пд
Сурьма	Су
Титан	Ти
Хром	Х
Цинк	Ц
Цинк—никель	Ц—Н
Окисное	Окс
Фосфатное	Фос

8. Признаки покрытий, характеризующие их физико-механические свойства

Признак покрытия по физико-механическим свойствам	Условное обозначение
Микропористое	пор
«Молочное»	мол
Твердое	тв
Электропроводное	э
Электроизоляционное	из

4. Ряды толщин покрытий

Материал покрытий	Ряды толщин покрытий, мкм
1. Драгоценные и редкие металлы и их сплавы: Au, Pd, Rh и др.	0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 6; 8
2. Ag	0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12
3. Zn, Cu, Ni, Cr и др. металлы и их сплавы	0,25; 0,5; 1; 3; 6; 9; 12; 15; 18; 21; 24; 30; 35; 40; 45; 50; 60

5. Дополнительная обработка покрытий

Вид дополнительной обработки покрытия	Условное обозначение
Фосфатирование	фос
Хромотирование	хр
Оксидирование	окс
Гидрофобизирование	гфм
Пропитка маслом	пм
Наполнение в воде	ня
Окрашивание, в том числе наполнение в растворе красителя	По ГОСТ 21484—76
нанесение лакокрасочного покрытия	лкп

6. Условные обозначения покрытий

Покрытие	Условное обозначение
Цинковое, толщиной 15 мкм, хроматированное	Ц15. хр
Цинковое, толщиной 9 мкм, полученное из нецианистого электролита, хроматированное	Ц9. нецианистый. хр
Хромовое двухслойное: «молочное», толщиной 24 мкм, твердое, толщиной 12 мкм	Х24. мол. Х12тв
Цинковое, толщиной 6 мкм с последующей окраской	Ц 6/окр
Никелевое, полученное химическим способом, толщиной 9 мкм, гидрофобизированное	Хим. Н9. гфж
Оксидное электролитическое, полученное анодным окислением, пропитанное бесцветным лаком	Ан. Окс. из. прп/окп

ответствовать ГОСТ 9.301—78. Параметры шероховатости поверхности основного металла должны быть не более: $Rz = 40$ мкм под защитные покрытия; $Ra = 2{,}5$ мкм под защитно-декоративные; $Rz \leq 40$ мкм под специальные покрытия в зависимости от функционального назначения; $Ra = 1{,}25$ мкм под твердые и электроизоляционные анодно-окисные покрытия.

Указанные требования к шероховатости поверхности не распространяются на неработие трудодоступные для обработки и неработие внутренние поверхности деталей, резьбовые поверхности, поверхности среза штампованных деталей толщиной до 4 мм, а также на детали, шероховатость поверхности основного металла которых установлена соответствующими стандартами.

Необходимость доведения шероховатости указанных поверхностей до установленных значений и необходимость дополнительной защиты этих участков после нанесения покрытий для обеспечения заданной коррозионной стойкости должны быть оговорены в технической документации. На поверхности деталей не допускаются: неоднородность проката, закатанная окалина, заусенцы, расслоения и трещины, выявившиеся после травления, полирования и шлифования, поры и раковины, приводящие к тому, что размеры детали после контрольной зачистки выходят за предельные отклонения.

Поверхность деталей, изготовленных из горячекатаного металла, должна быть очищена от травильного шлама, продуктов коррозии основного металла и других загрязнений.

На поверхности литых и кованых деталей не должно быть пор, газовых и усадочных раковин, шлаковых включений, спаев, недоливов, трещин. Детали после галтовки, гидро- и металлопескоструйной обработки не должны иметь на поверхности травильного шлама, шлака, продуктов коррозии и заусенцев. На шлифование и полирование детали должны поступать без вабоин, вмятин, прижогов, рисок, заусенцев и дефектов от рихтовочного инструмента.

Острые углы и кромки деталей должны быть скруглены радиусом не менее 0,3 мм или иметь фаски (за исключением технически обоснованных случаев).

Швы на сварных и паяных деталях должны быть зачищены, непрерывны по всему периметру и исключать затекание электролита в зазор. Прерывистые швы должны быть предварительно загерметизированы.

Требования к покрытиям. Качество покрытий должно соответствовать ГОСТ 9.301—78.

Для всех видов покрытий установлены требования к внешнему виду и, при необходимости, к специальным свойствам. Кроме того, для металлических покрытий устанавливают требования к толщине, пористости и прочности сцепления и, в случае покрытий сплавами — к химическому составу; а для неметаллических неорганических покрытий — требования к защитным свойствам и, при необходимости, к толщине.

Специальные свойства покрытий должны соответствовать требованиям конструкторской документации.

По толщине, химическому составу, защитным свойствам и пористости покрытия должны соответствовать требованиям, указанным в ГОСТ 9.301—78.

7. Минимальная толщина (мкм) подслоя и основного покрытия в зависимости от условий эксплуатации деталей

Условное обозначение покрытия	Назначение покрытия	Условия эксплуатации			
		легкие	средние	жесткие	особо жесткие
Детали из стали углеродистой, низко- и среднелегированной					
Ц.хр. или Ц.фос	Защитное	6	15	15	15 *1
Ц			—	—	—
Кд.хр			15	24	30
Кд.фос			15	24	30
Кд			—	—	—
Н	Защитно-декоративное, защитное	15	24	—	—
Хим.Н	Защитное, защитно-декоративное для работы на трение		24	24	24
М.Н.	Защитное, защитно-декоративное	9; 6	24; 9	30; 12	35; 15
Н.Х		15; 1	24; 1	—	—
Хтв *3, *2	Для работы на трение	18	35	45	60
Хмол. Хтв	Для работы на трение, защитное	12; 6	24; 12	24; 12	30; 30
Хмол. Хч	Защитно-декоративное	12	35	45	60
М.Н. Х *4, *5, *6		9; 6	24; 9	30; 12	35; 15
М.Н. Хч		9; 6	24; 9	30; 12	35; 15
Н.О-Ви	Под пайку, защитное	9; 6	18; 9	—	—
М.О-Ви		9; 6	24; 9	30; 12	—
Н.О		9; 6	18; 9	—	—
Н.О.опл	Под пайку, защитное, для устранения игнообразования	9; 3	18; 3	—	—
М.Н.О.опл		6; 3; 3	24; 3; 9	30; 3; 9	35; 3; 9
Н.О-С	Под пайку, защитное, для устранения игнообразования	9; 6	18; 6	—	—
М.О-С	Под пайку, защитное	9; 6	24; 9	30; 9	35; 9 *4
М.О-Н	Под пайку, защитно-декоративное	9; 6	24; 9	30; 12	35; 15
М.О-Ц *5	Под пайку	9; 6	24; 9	30; 12	35; 15
М.Ср	Для снижения переходного сопротивления	9; 3	24; 9	30, 9	—
Детали из коррозионно-стойкой стали					
Хтв *3	Для работы на трение	—	—	24	35
Хмол	Защитное	9	18	8	24
Хим.Н	Для работы на трение				
Н	Защитное при $t = -60$ °С	6		1	15

Продолжение табл. 7

Условное обозначение покрытия	Назначение покрытия	Условия эксплуатации: легкие	средние	жесткие	особо жесткие
	Детали из меди и ее сплавов				
Н.С	Под пайку, защитное, для устранения иглообразования	3; 6	3; 9	3; 9	3; 12
Н.О опл		3; 3	3; 3	3; 3	3; 3
О-С, опл Н.О-С, опл	Под пайку, защитное То же, для устранения иглообразования	3 3; 3	3 6; 3 *²	3 9; 3 *²	3 12; 3 *²
О-Ви О-Н	Под пайку, защитное Под пайку, защитно-декоративное	6	9	12	15
Ср	Для повышения электропроводимости, снижения переходного сопротивления, защитное	3	6	9	12
Н.Ср	То же, защитное при $t < 400$ °С	9; 3	9; 6	9; 9	9; 12
Ср-Су	Для снижения переходного сопротивления, повышения износостойкости	3	6	9	12
Пд	Для сохранения постоянства электрических параметров, повышения износостойкости	3	3	3	6
Ср.Пд Н.Пд	То же, защитное То же, защитное при $t < 200$ °С	3; 2 6; 2	6; 2 9; 2	6; 2 12; 2	12; 3 15; 3
Ср-Пд	Для повышения износостойкости, сохранения постоянства электрических параметров	3	6	9	—
Ср.Ср-Пд		3; 2	6; 2	6; 3	12; 3
Н.Пд или Ср.Рд	Для снижения переходного сопротивления, повышения износостойкости, отражательной способности, сохранения постоянства электрических параметров	6; 1	9; 1	12; 1	15; 1
Зл		3	3	6	6
Ср.Зл	Для снижения переходного сопротивления, сохранения постоянства электрических параметров, повышения коррозионной стойкости и отражательной способности	6; 3	9; 3	12; 3	15; 3
Н.Зл		9; 3	—	—	—

Продолжение табл. 7

Условное обозначение покрытия	Назначение покрытия	Условия эксплуатации: легкие	средние	жесткие	особо жесткие
Хтв *², *³	Для работы на трение			24	35
Хмол *², *³	Для работы на трение при малых нагрузках, защитное	9	18	18	24
Н.Х; Н.Хч	Защитно-декоративное	6; 1	9; 1	12; 1	15; 1
	Детали из алюминия и его сплавов				
Хтв *²	Для работы на трение при малых нагрузках	18	35	—	—
Хим.Н	То же, под пайку			—	—
М.Н.Х Н.М.Н.Х	Защитно-декоративное	6; 18; 1 9; 6; 9; 1	— —	— —	— —
Н.Кд.кр	Защитное	12; 6	18; 18	—	—
Н.М.Кд Хим.Н.М.Кд	Под пайку	9; 3; 6	9; 6; 15	—	—
М. Н. О *²	Под пайку, для снижения переходного сопротивления	6; 9; 9	—	—	—
Н.О-Ви М.Н-Ви Н.О-С	Под пайку	12; 6 6; 6 12; 6	18; 8 — 18; 8	— — —	— — —
М.Н.Ср	Для повышения электропроводимости, под пайку	6; 9; 6	—	—	—
Хим.Н.М.Ср		9; 6; 6	—	—	—
	Детали из цинковых сплавов				
М.Н.Х *²	Защитно-декоративное	9; 6; 1	24; 9; 1	30; 12; 1	35; 15; 1
	Детали из титана и его сплавов				
Хтв *³ Хим.Н	Для работы на трение То же, при малых нагрузках	9	9	9	9
Ср Хим.Н.М.Ср	Для повышения электропроводимости, под пайку	3 3; 3; 6	3 3; 3; 6	3 3; 3; 6	3 3; 3; 6
М.Ср		3; 6	3; 6	3; 6	3; 6

Продолжение табл. 7

Условное обозначение покрытия	Назначение покрытия	Условия эксплуатации			
		легкие	средние	жесткие	особо жесткие
	Детали из серебра				
Пд Рд	Защитное Для сохранения постоянства электрических параметров, повышения износостойкости и отражательной способности	2 0,5	2 0,5	2 0,5	3 0,5

*1 Допускается при дополнительной защите покрытия.

*2 При непосредственном воздействии морской воды необходимо периодически смазывать.

** Толщина хромового покрытия для работы на трение может быть изменена в соответствии с техническими условиями на изделие.

** Вместо подслоев М и М. Н допускается покрытие Н. М или Н. М. Н при сохранении суммарной толщины.

* При нанесении защитно-декоративных покрытий никелевое покрытие может быть заменено комбинированным никелевым покрытием (блинкель, никельсил).

** Допускается частичная замена медного подслоя никелевым при сохранении суммарной толщины покрытия.

** Толщина покрытия зависит от характера деталей, технологии нанесения покрытия и определяется конструкторской документацией.

Примечание. Для многослойных покрытий толщина каждого слоя указана в порядке их нанесения.

8. Вид и толщина покрытия для резьбовых деталей

Шаг резьбы, мм	Назначение покрытия	Покрытие и его толщина, мкм
	Детали из стали углеродистой, низко- и среднелегированной	
До 0,45	Защитное	Ц3-6.хр или Ц3-6.фос; Кд3-6.хр или Кд3-6.фос
	Защитно-декоративное	Н3.Х
0,5—0,75	Защитное	Ц6 хр или Ц6.фос; Кд6 хр или Кд6.фос
	Защитно-декоративное	Н6.Х
0,8 и более	Защитное	Ц9. хр или Ц9. фос; Кд9. хр или Кд9. фос
	Защитно-декоративное	Н9. Х
	Детали из коррозионно-стойкой стали	
До 0,45 0,5 и более	Для улучшения свинчиваемости Для улучшения свинчиваемости	М3; Ср3 М3; Ср3
	Детали из меди и ее сплавов	
До 0,45	Защитное Защитно-декоративное Защитное, под пайку	Н3 Н3. Х О3; Н. О-С3; О-С3; Н. О3;

Продолжение табл. 8

Шаг резьбы, мм	Назначение покрытия	Покрытие и его толщина, мкм
До 0,45	Защитно-декоративное, под пайку Под пайку Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления Защитное	Н.О-Вн3; О-Вн3 О-Н3 О-Ц3 Ср3; Ср-Су3; Зл3 Н6
0,5—0,75	Защитно-декоративное Защитно-декоративное, под пайку Защитное, под пайку Под пайку Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Н6. Х О-Н6 О6; Н1.О3; О-С6; О-Вн6; Н1.О-Вн3 О-Ц6 Ср6; Ср-Су6; Зл3
0,8 и более	Защитное Защитно-декоративное Защитно-декоративное, под пайку Защитное, под пайку Под пайку Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Н9 Н9. Х О-Н9 О9; Н3; О-С9; Н3. О-С6; О-Вн9; Н3. О-Вн9 О-Ц9 Ср9; Ср-Су9 Зл3
	Детали из титана и его сплавов	
0,45 и более	Для улучшения свинчиваемости	М3; Ср3

9. Вид и толщина покрытий для деталей, выполненных по 8 и 9-му квалитетам

Диаметр или толщина детали, мм	Назначение покрытия	Покрытие и его толщина, мкм
	Детали из углеродистой, низко- и среднелегированной стали	
До 5,0	Защитное	Ц6.хр или Ц6 фос
5 и более	Защитное	Кд6.хр или Кд6.фос Ц9.хр или Ц9 фос
От 5,0 и более	Защитно-декоративное	Кд9.хр или Кд9.фос Н9. Х
	Детали из меди и ее сплавов	
От 5,0 и более	Защитное Защитно-декоративное	Н9 Н9. Х
До 5,0 5,0 и более	Защитное, под пайку	Н1.О3, опл; О6; Н1. О3.опл; Н1.О-Вн3; О-Вн6; Н3. О3. опл; О9 Н3.О-С3опл; О-С9; Н3.О-Вн6; О-Вн9
От 5,0 и более	Защитно-декоративное, под пайку	О-Н9; О-Ц9
До 5,0 5,0 и более	Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Ср6; Ср-Су6; Зл3 Ср9; Ср-Су9; Зл3

10. Вид и толщина покрытия для пружин

Толщина металла или диаметр проволоки, мм	Назначение покрытия	Покрытие и его толщина
	Детали из стали углеродистой, низко- и среднелегированной	
0,3—0,5	Защитное	Хим.фос; Кд3.хр; Кд3.фос
0,5—1,0		Кд6.хр; Кд6.фос
> 1,0		Кд9.хр; Кд.фос
	Детали из меди и ее сплавов	
До 0,5	Защитное, под пайку	Н3; Хим. Н3;
	Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления, под пайку	Ср3; Ср3. Пд2; Ср3. Рд0,5; О3; Ср-Су3
0,5—1,0	Защитное, под пайку	Н6; О6; Хим. Н6
	Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления, под пайку	Ср6; Ср6. Пд2; Ср6. Рд0,5; Зл3; Ср-Су6
> 1,0	Защитное, под пайку	Н9; Хим. Н9; О9
	Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления, под пайку	Ср9; Ср9. Пд2; Ср. 9. Рд0,5; Ср-Су9; Зл3

Примечание. Химическое фосфатирование допускается применять для дополнительной защиты

Выбор вида и толщины покрытия. Вид и толщину покрытия деталей (согласно ГОСТ 9.301—78, ГОСТ 9.073—77, ГОСТ 21 484—76) выбирают в соответствии с требованиями, приведенными в нормативно-технической документации. Примеры выбора вида и толщины покрытия приведены в табл. 7—10.

Исключение составляют детали, для которых толщину покрытия устанавливают независимо от условий эксплуатации: детали, выполненные по 7, 8 и 9-му квалитетам или имеющие посадки с натягом; резьбовые детали; пружины.

Покрытия (см. табл. 7), предназначенные для эксплуатации в более жестких условиях, можно применять при более легких условиях. Для деталей, на которые по их форме и виду сопряжения невозможно нанести покрытие толщиной, указанной в табл. 7, допускается уменьшенная толщина покрытия при условии дополнительной защиты. Для резьбовых крепежных деталей покрытие и толщину его выбирают по табл. 8, а для деталей с тугой резьбой толщина покрытия должна быть 3—6 мкм независимо от шага и диаметра резьбы. Калибровка резьбы после нанесения покрытий не допускается.

Для деталей, выполненных по 8 и 9-му квалитетам, толщина покрытий соответствует требованиям табл. 9. При нанесении покрытий на детали, имеющие резьбовые элементы, не защищаемые металлическими покрытиями, резьбу фосфатируют и при сборке детали устанавливают с использованием грунта или смазки. Для пружин покрытие и его толщину выбирают по табл. 10. При диаметре или толщине материала <0,3 мм такие детали следует изготовлять из коррозионно-стойких сталей и сплавов. Вид дополнительной защиты деталей всегда оговаривается в конструкторской документации.

СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Кристаллическая структура металлов приведена в табл. 11.

Микротвердость гальванических покрытий приведена в табл. 12.

Электрические свойства покрытий характеризуются электропроводностью и переходным (контактным)

11. Кристаллическая структура металлов

Металл	Модификация	Тип структуры	Параметры решетки, Å		Температура, °С
Be	α	Гексагональная плотная	2,286	3,584	20
Mg	β	Гексагональная плотная	3,203	5,200	25
Al	—	Гранецентрированная кубическая	4,041	—	20
Ti	α	Гексагональная плотная	2,950	4,683	25
V	β	Объемно-центрированная кубическая	3,346	—	900
	α		3,024	—	25
Cr	α		2,885	—	—
Mn	β	Гексагональная плотная	2,717	4,418	—
	α	Кубическая объемно-центрированная сложная	8,910	—	22
	β	Кубическая сложная	6,313	—	20
	γ	Гранецентрированная кубическая	3,862	—	1100
	δ	Объемно-центрированная кубическая	3,0750	—	1143
Fe	α	Объемно-центрированная кубическая	2,866	—	20
	γ	Гранецентрированная кубическая	3,637	—	910
	δ	Объемно-центрированная кубическая	2,925	—	1400
Co	α	Гексагональная плотная	2,507	4,086	20
	β	Гранецентрированная кубическая	3,548	—	20 в закаленном состоянии
Ni	α	Гексагональная плотная	2,65	4,32	170
	β		3,523	—	20
Cu	—	Гранецентрированная кубическая	3,614	—	20
Zn	—	Гексагональная плотная	2,661	4,946	25
Ge	—	Алмазная кубическая	5,657	—	—
Mo	—	Объемно-центрированная кубическая	3,146	—	17
Ru	—	Гексагональная плотная	2,705	4,282	11
Rh	—	Гранецентрированная кубическая	3,803	—	26
Pd	—		3,890	—	23
Ag	—		4,086	—	25
Cd	—	Гексагональная плотная	2,965	5,664	—
In	—	Гранецентрированная тетрагональная	4,583	4,936	22
Sn	α	Алмазная кубическая	6,485	—	25
	β	Объемно-центрированная тетрагональная	5,831	3,181	26
W	α	Кубическая сложная	5,040	—	25
	β	Объемно-центрированная кубическая	3,165	—	—
Re	—	Гексагональная плотная	2,757	4,456	20
Ir	—	Гранецентрированная кубическая	3,838	—	18
Pt	—		3,923	—	24
Au	—		4,070	—	20
Pb	—		4,949	—	—

12. Твердость гальванических покрытий

Покрытие	Микротвердость
Цинковое	40—60
Кадмиевое	35—50
Медное из электролитов:	
кислых	60—80
цианистых	60—120
Оловянное	12—30
Свинцовое	8—12
Никелевое из электролитов:	
горячих	140—160
холодных	300—500
Никелевое химическое	650—900
Хромовое:	
режим молочного хрома	450—600
режим твердого хрома	750—1100
из тетрахроматного электролита	350—400
Серебряное	60—140
Серебряное твердое (сплав Ag—Sb)	150—220
Золотое	40—60
Палладиевое	250—400
Родиевое	500—800
Рутениевое	800—900
Железное	450—700

13. Контактное сопротивление (Ом) при нагрузках

Покрытие	Нагрузка, Н			
	0,01	0,0	0,25	0,
Серебряное	0,08	0,009	0,008	0,006
Золотое	0,1	0,01	0,009	0,008
Палладиевое	0,17	0,015	0,015	0,011
Родиевое	0,17	0,012	0,01	0,008
Никелевое (химическое)	—	4—11	4	2,1
Никелевое	—	0,25	0,05	0,015

14. Механические свойства гальванических покрытий

Покрытие	Электролит и условия осаждения	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_т$, МПа	δ_{50}, %	$\sigma_{пр}$, МПа
Cu					
	Сернокислый	232—478 430—810 ~500 600—1000 500—600	50—250	18—40 22—39 — — 20—40	—5,0÷+56
	Сернокислый с добавкой	485—633 232—633	70—400	1—29 3—21 2—3	—28÷+105
	Борфтористоводородный	126—281 120—260	—	6—20 7—18 11—18	—
	Пирофосфатный Цианистый	420—550 300—460	—	10 1—50	—70 —28÷+110
	Цианистый с реверсированием	703—775		—9	—
		700	—	5	7—80
Ag	Цианистый концентрированный	240—340	—	12—19	—
Cr	Стандартный, $t = 0$ °С; $i_K = 20$ А/дм²	100	—	6	560
Cr	Стандартный, $t = 85$ °С; $i_K = 60$ А/дм²	490	—	0	120
Fe	1) $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 2) $FeCl_2$; $t = 95$ °С	810 390—560	— —	0—3 10—22	— 56—560
Co	Сернокислый, после нанесения покрытия термообработка	250—330 530—560	— —	25—40 —	— —
Co—W сплав	После нанесения покрытия термообработка	840 820	— 520	0—3 Пластичный при нагреве > 900 °С	— —

сопротивлением. Эти величины необходимо учитывать при выборе покрытий для контактов и других деталей приборов. В табл. 13 представлены значения контактных сопротивлений.

Механические свойства некоторых гальванических покрытий приведены в табл. 14.

ВЛИЯНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА СВОЙСТВА ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА

Гальванические покрытия оказывают влияние на физико-механические свойства основного металла, что вызвано наводороживанием основного металла и физико-механическими свойствами самого покрытия.

Наводороживание сталей. Наводороживание стали способствует уменьшению ее пластичности, ухудшению характеристик технологических проб на перегиб и скручивание, снижению длительной прочности (т. е. сопротивления замедленному разрушению). С увеличением содержания водорода уменьшается поперечное сужение и удлинение стали, причем поперечное сужение ψ уменьшается в гораздо большей степени, чем удлинение δ. При увеличении содержания водорода от 2 до 10,3 см³/100 г поперечное сужение стали 25ХНМА уменьшается в 10 раз, а удлинение — на 71 %.

В результате интенсивного наводороживания в ряде случаев изменяется характер разрушения стали (происходит переход от вязкого к хрупкому). Растворимость водорода и его влияние на механические свойства стали в сильной степени зависят от структуры последней. Так, при электролитическом наводороживании сталь с различной структурой поглощает неодинаковое количество водорода (см³/100 г): мартенсит — 6,9; троостит — 15,9 и сорбит — 46,5. В то же время охрупчивание стали с трооститной структурой при наводороживании происходит более сильно, чем с сорбитной структурой.

Влияние водорода на свойства сталей в сильной степени зависит от прочности и их структуры: с увеличением прочности отрицательное влияние водорода на механические свойства сталей увеличивается. Наибольшее влияние наводороживания на механические свойства проявляется в случае сталей с мартенситной структурой.

Влияние водорода на механические свойства сталей зависит от условий испытаний. Большое влияние оказывают скорость нагружения и температура испытания. С увеличением скорости нагружения влияние водорода на работу разрушения стальных образцов уменьшается. С понижением температуры испытаний влияние водорода на механические свойства малоуглеродистой стали существенно уменьшается, и при —160 °С водородная хрупкость не проявляется. Работы разрушения наводороженных образцов сталей У10, Х4В3М3Ф2, 30ХГСА и Х12М при температуре —196 °С и ненаводороженных образцов близки по значению.

Очень сильно влияет наводороживание на замедленное разрушение высокопрочных сталей, что особенно проявляется при наличии концентраторов напряжений. При этом время до разрушения заневоленных образцов с надрезом при уменьшении растягивающих напряжений увеличивается. Ход кривой напряжение—время показывает, что существует некоторое пороговое напряжение — длительная прочность ($\sigma_{дп}$), ниже которого не происходит замедленного разрушения стали. На длительную прочность большое влияние оказывает радиус концентратора напряжений: с уменьшением радиуса надреза (от 6,25 до 0,025 мм) $\sigma_{дп}$ наводороженной стали уменьшается почти в 3 раза.

При увеличении прочности углеродистых и низколегированных сталей $\sigma_{дп}$ также уменьшается. Особенно низкая длительная прочность стали с мартенситной структурой.

Уменьшение наводороживания приводит к увеличению порогового напряжения и времени до разрушения при данном растягивающем напряжении.

Наибольшее влияние наводороживания на замедленное разрушение сталей наблюдается при одновременном воздействии растягивающих напряжений и атомарного водорода. В этом случае замедленное разрушение может происходить при напряжениях во много раз меньших предела текучести. Так, например, образцы стали 30ХГСН2А

с прочностью 1700 МПа могут разрушаться при катодной поляризации в 20 %-ном растворе H_2SO_4 с добавкой 30 г/л NaCl при напряжении всего лишь 50 МПа.

В процессе нанесения гальванических покрытий на детали из высокопрочных сталей, имеющих большие внутренние напряжения, также могут возникнуть трещины. В этом случае никакое последующее обезводороживание не может привести к восстановлению механических свойств стали.

Наводороживание при травлении. Степень наводороживания обычно оценивают по изменению пластичности стали при растяжении, характеристик технологических проб на перегиб и скручивание, прочности стали и т. п. При травлении стали 40ХНМА [$\sigma_B \approx 2000$ МПа] в 20 %-ном растворе H_2SO_4 с добавкой 30 г/л NaCl в течение 120 мин поперечное сужение и удлинение уменьшаются соответственно от $\psi = 47$ % и $\delta = 10{,}4$ % до $\psi = 0{,}53$ % и $\delta = 1{,}6$ %.

С увеличением времени травления пластичность сталей уменьшается, что свидетельствует об увеличении степени наводороживания. Зависимость пластичности стали—время травления имеет параболический характер: в первые моменты травления скорость наводороживания максимальна, а со временем она уменьшается. Исследования влияния времени травления в 20 %-ном растворе H_2SO_4 с добавкой 30 г/л NaCl на поперечное сужение ψ и удлинение δ стали 30ХГСН2А дали следующие результаты:

время травления, мин	0	15	30	45	60
ψ, %	50,6	30,6	17	15	8,5
δ, %	11,6	7,9	5,6	—	3,5

Наблюдаемое изменение пластичности стали при травлении в кислоте в течение 60 мин связано не с молекулярным водородом в коллекторах, а с растворенным в кристаллической решетке атомарным водородом (или протонами). Об этом свидетельствует тот факт, что при выдержке травленых образцов в кипящей воде в течение 15—20 мин или на воздухе в течение нескольких суток пластичность стали при нормальной температуре восстанавливается.

На наводороживание стали при травлении оказывают большое влияние концентрация и природа кислоты.

Наводороживание стали в растворе H_2SO_4 больше, чем в HCl. С увеличением концентрации H_2SO_4 до определенного значения наводороживание стали увеличивается, а в растворе HCl с повышением концентрации оно уменьшается.

Пластичность высокопрочной стали 30ХГСН2А после травления в H_2SO_4 меньше, чем в HCl, что видно по изменению пластичности стали, т. е. по изменению ψ, после травления в течение 30 мин.

Травление образцов	Без травления	В 20 %-ной H_2SO_4	В 20 %-ной HCl
ψ, %	49	14,8	33

При катодном травлении в H_2SO_4 и HCl введение стимуляторов наводороживания (As_2O_3, соединений SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-}, H_2S, тиомочевины и др.) вызывает увеличение наводороживания стали.

Ингибиторы уменьшают наводороживание при травлении стали в кислотах (табл. 15).

Следует отметить, что ингибиторы, сильно тормозящие процесс растворения стали в кислотах, не всегда вызывают уменьшение наводороживания. Диэтиланилин является слабым ингибитором коррозии, но он в то же время тормозит наводороживание стали при травлении в H_2SO_4. Тиомочевина в растворе H_2SO_4, наоборот, сравнительно эффективный ингибитор коррозии, однако усиливающий наводороживание стали.

Наводороживание при нанесении гальванических покрытий. В процессе

15. Влияние уротропина на наводороживание стали 40ХГСН2А при травлении в течение 2 ч

Обработка образцов и состав травильного раствора	σ_B, МПа	ψ	δ
		%	
Без травления	1960	47	10,4
15 %-ная HCl	1684	0,63	0,52
20 %-ная H_2SO_4 + + NaCl (30 г/л)	1115	0,33	1,6
10 %-ная HCl + + уротропин (50 г/л)	1980	46,6	10,0
в предварительной выдержкой в течение суток			

нанесения гальванических покрытий особенно сильное наводороживание стали происходит в цианистых электролитах. Гораздо меньше наводороживание наблюдается в кислых электролитах, однако достаточное для ухудшения механических свойств высокопрочных сталей.

На наводороживание сталей при нанесении гальванических покрытий определяющее влияние оказывают состав электролита, плотность тока, природа и структура покрытий.

При оценке изменения механических свойств стали необходимо учитывать возможность влияния самого покрытия. В ряде случаев влияние покрытия может оказаться более сильным, чем водорода, проницаемость которого в стали. Известно, например, что с увеличением времени хромирования наводороживание стали увеличивается, и пластичность стали при осевом растяжении уменьшается. Однако, если оценку изменения пластичности стали вследствие наводороживания при хромировании проводить испытанием хромированных образцов на изгиб, то окажется, что с увеличением толщины хромового покрытия и, следовательно, времени хромирования относительная хрупкость не увеличивается, а уменьшается. Поэтому метод определения охрупчивания стали испытанием образцов на изгиб может быть использован только в случае мягких эластичных покрытий. В случае твердых покрытий, как, например, хромовых, этот метод может дать ошибочное представление о степени наводороживания основного металла — стали.

Поскольку на наводороживание стали основное влияние оказывает концентрация адсорбированных атомов H, то время до растрескивания напряженной высокопрочной стали в процессе нанесения гальванических покрытий является важным параметром при определении степени наводороживания стали в процессе электролиза.

Для определения этим методом степени наводороживания используют плоские образцы высокопрочных сталей (например, 30ХГСН2А), которые после термической обработки (закалка в масле с низким отпуском) шлифуют до размера 100×8×2 мм. Растягивающие напряжения, не превышающие предела текучести, создают

Рис. 1. Приспособление для создания растягивающих напряжений:
1 — образец; 2 — скоба, 3 — винт

изгибом образцов в специальном приспособлении (рис. 1) с помощью винта. Данная методика нагружения дает возможность создавать растягивающие напряжения с точностью ~3 %.

Растягивающие напряжения

$$\sigma = \frac{6Eh f}{l^2},$$

где E — модуль упругости; h — толщина образца; f — стрела прогиба; l — расстояние между опорами в приспособлении (90 мм).

После подготовки образцов на них наносят гальваническое покрытие и определяют время до растрескивания при данном растягивающем напряжении в процессе электролиза.

Определение пластичности сталей мартенситной структуры проводится методом изгиба плоских образцов (рис. 2). Плоский образец, установленный между двумя параллельными губками, изгибается. По расстоянию между губками h, при котором разрушается образец, определяют пластичность при изгибе. С уменьшением пластичности стали величина h при изгибе образцов увеличивается.

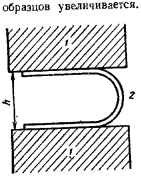


Рис. 2. Приспособление для испытания образцов на изгиб:
1 — зажимы; 2 — образец

Таким образом, для установления степени наводороживания стали в процессе нанесения гальванических покрытий целесообразно определять: 1) пластичность (относительное поперечное сужение ψ и удлинение δ) стали после нанесения гальванических покрытий; в качестве образцов могут использоваться стандартные образцы (гагаринские); 2) время до разрушения напряженных плоских образцов из высокопрочных сталей в процессе нанесения гальванических покрытий; 3) пластичность при изгибе (h) плоских образцов из стали с мартенситной структурой (например, стали У8) после нанесения гальванических покрытий. Последний метод рекомендуется только для мягких покрытий, например, цинковых и кадмиевых.

Наводороживание при цинковании. Для цинкования стальных деталей широкое применение находят кислые, цианистые и другие электролиты.

При цинковании в сернокислом электролите ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, H_3BO_3, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) при pH 4, не содержащем поверхностно-активных веществ, и $i_k = 1$ А/дм² происходит лишь небольшое наводороживание стали.

Введение в кислый цинковый электролит поверхностно-активных добавок (например, декстрина, сернокислого алюминия) увеличивает наводороживание стали, причем добавка декстрина вызывает большее наводороживание стали, чем сернокислый алюминий.

Повышение плотности тока при цинковании в кислом электролите также увеличивает степень наводороживания стали. Повышение температуры электролита с добавкой декстрина (10 г/л) уменьшает наводороживание стали У8А.

При цинковании в цианистом электролите происходит сильное наводороживание и связанное с этим уменьшение пластичности стали.

С увеличением времени цинкования до 20 мин наводороживание и связанное с этим снижение пластичности стали происходят в первые моменты цинкования.

При цинковании в указанном электролите высокопрочные стали обнаруживают высокую склонность к водородному растрескиванию (табл. 16).

С увеличением плотности тока в

16. Влияние плотности тока на время до появления трещин при цинковании напряженных образцов стали 40ХГСН2А

Растягивающие напряжения, МПа	Время до появления трещин, мин, при i_k, А/дм²				
	0,5	1	2	5	10
1450	2	2	2	1	0,5
1200	7	4	3	2	1,5
1000	120 *	10	5	3	2,5
800	120 *	120 *	10	5	3
600	120 *	120 *	120 *	10	4

* Трещины не обнаружены.

растягивающих напряжений время до появления трещин уменьшается. Если при плотности тока 0,5 А/дм² образцы растрескиваются при напряжении 1200 МПа, то при плотности тока 1 А/дм² — при напряжении 1000 МПа, а при 10 А/дм² трещины образуются при 600 МПа.

Цинкование в хлористоаммонийном электролите при различных плотностях тока 0,5; 0,7; 1; 1,5 А/дм² не вызывает водородного растрескивания образцов напряженной стали 40ХГСН2А ($\sigma = 1450$ МПа) в течение 120 мин. Однако цинкование в хлористоаммонийном электролите с добавкой роданистого аммония при pH 7 и $i_k = 1$ А/дм² и в борфтористоводородном электролите при pH 4—5 и $i_k = 2$ А/дм² вызывает значительное наводороживание стали 40ХГСН2А.

Наводороживание при кадмировании. При кадмировании в цианистых электролитах происходит значительное наводороживание и связанное с этим уменьшение пластичности, например, стали У8А при $i_k = 2$ А/дм². Наиболее сильное наводороживание происходит в начале кадмирования, что отчетливо проявляется при кадмировании напряженных образцов стали 40ХГСН2А. С увеличением плотности тока время до появления трещин и напряжение, при котором происходит водородное растрескивание, уменьшаются.

Кадмирование в цианистом электролите приводит к значительному уменьшению пластичности высокопрочных сталей. Пластичность стали 40ХГСН2А после кадмирования уменьшается: по-

перечное сужение от 38 до 7,8 % и удлинение от 12,4 до 4,2 %, а стали 40ХНМА — соответственно от 43,4 до 22,4 % и от 11 до 7,6 %. Кадмирование в хлористоаммонийном электролите на толщину 9—12 мкм с предварительной активацией в 10 %-ном растворе HCl с уротропином (40—50 г/л) не вызывает изменения механических свойств ($\sigma_в$, ψ и δ) высокопрочных сталей 40ХГСН2А и 40ХНМА.

Наводороживание при хромировании. В процессе электроосаждения хрома происходит наводороживание покрытия и основного металла. Поэтому важно оценить влияние режимов хромирования на содержание водорода в стали и хроме.

Методика, основанная на электрохимическом окислении водорода, диффундирующего через тонкую металлическую мембрану, позволяет непосредственно изучить влияние режима хромирования, состава электролита, состояния поверхности стали и других факторов на водородопроницаемость стали, а следовательно, на ее наводороживание.

Установлено (рис. 3 и 4), что изменение i_k от 30 до 90 А/дм² при одинаковом времени хромирования мало влияет на количество проникающего в сталь водорода. Влияние i_k проявляется в изменении продолжительности хромирования τ: чем меньше i_k, тем больше время для получения хромовых покрытий одинаковой толщины и больше водорода проникает в сталь. Для наводороживания стали опасны режимы i_k, при которых хром не осаждается и выделяется лишь водород. В этих условиях в сталь проникает в 6—7 раз больше водорода (например, при $i_k = 5$ А/дм² и $t = 65$ °С), чем при более высокой и от оси тока i_k, когда осаждается хром. Такие плотности могут реализоваться на участках детали, плохо изолированных или труднодоступных для электрических силовых линий (в случае сложнопрофилированных поверхностей).

Наиболее влияет на проникновение водорода в сталь температура электролита. При увеличении температуры (с 55 до 75 °С) диффузия водорода в сталь усиливается в 6—10 раз в зависимости от природы стали. Увеличение проникновения водорода в сталь с повышением температуры обусловлено возрастанием коэффициента диффузии водорода и особенно с изменением структуры хрома и его способности удерживать водород.

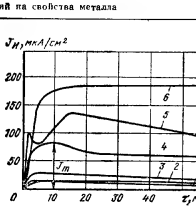


Рис. 3. Изменение количества водорода, проникающего в сталь 30ХГСН2А при осаждении хрома в катодной поляризации в стандартном электролите:

1 — 9 А/дм² ($t = 55$ °С); 2 — 30 А/дм² ($t = 55$ °С); 3 — 60 А/дм² ($t = 65$ °С); 4 — 90 А/дм² ($t = 75$ °С); 5 — 30 А/дм² ($t = 75$ °С); 6 — 5 А/дм² ($t = 55$ °С); J_H — ток ионизации, пропорциональный количеству водорода, проникающего в сталь; J_m — максимальный ток ионизации

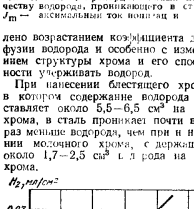


Рис. 4. Влияние продолжительности осаждения хрома в стандартном электролите на количество диффундирующего водорода в стали 30ХГСН2А:

1 — 60 А/дм² ($t = 55$ °С); 2 — 30 А/дм² ($t = 55$ °С); 3 — 60 А/дм² ($t = 65$ °С); 4 — 90 А/дм² ($t = 75$ °С); 5 — 30 А/дм² ($t = 75$ °С)

Изменение состава электролита отражается на проникновении водорода в сталь вследствие изменения скорости осаждения и структуры хрома: снижение скорости осаждения увеличивает наводороживание, а увеличение дефектности структуры, сопутствующее образованию более блестящих осадков, наоборот, снижает. Влияние изменения состава электролита зависит от режима электролиза. Например, увеличение содержания H_2SO_4 от 2,5 до 7,5 г/л при $i_к = 90$ А/дм² существенно снижает проникновение водорода в сталь при 75 °С и незначительно влияет при 55 °С.

Определенную роль в проникновении водорода в сталь играет вид обработки поверхности перед хромированием. Влияние упрочняющей обработки поверхности связано в основном с изменением микрорельефа поверхности: при виброупрочнении поверхности стальными шариками и шлифовании поверхности проникновение водорода в сталь одинаково, а при пескоструйной обработке оно снижается. Степень этого снижения зависит от режима электролиза: при $t = 75$ °С и $i_к = 90$ А/дм² оно значительно, а при $t = 65$ °С и $i_к = 60$ А/дм² — мало.

Количество диффундирующего в сталь водорода при хромировании существенно зависит от природы стали вследствие изменения коэффициента диффузии водорода и степени заполнения поверхности адсорбированным водородом.

Наводороживание основного металла в процессе хромирования изменяет характеристики пластичности стали (табл. 17).

17. Влияние продолжительности хромирования на пластичность стали 30ХГСН2А

Продолжительность хромирования, мин	$\psi_к$, %	Уменьшение сужения $\Delta\psi$, %
0	51,0	0
1	39,5	22,6
10	26,2	48,6
30	23,1	54,7
90	14,5	71,6
240	11,5	77,4

Особенно сильное наводороживание и уменьшение пластичности стали наблюдается при хромировании в течение первых 10 мин. С увеличением времени хромирования пластичность стали уменьшается менее интенсивно.

Следует отметить, что если при цинковании и кадмировании в цианистом электролите наводороживание стали происходит только в течение первых 20—30 мин, то при хромировании заметное наводороживание наблюдается даже через 240 мин.

С повышением температуры электролита увеличивается наводороживание основного металла и уменьшается его пластичность. Наводороживание, происходящее при нанесении гальванических покрытий, приводит к резкому уменьшению длительной прочности высокопрочных сталей. Это особенно опасно, так как разрушение может начаться без заметной пластической деформации при напряжениях, намного меньших предела прочности.

При заневоливании наводороженная сталь обнаруживает понижение длительной прочности. Так, наводороженная сталь с пределом прочности $\sigma_в = 2000$ МПа может подвергаться замедленному хрупкому разрушению при напряжении всего лишь 300 МПа.

Существующие в настоящее время гипотезы связывают замедленное разрушение наводороженной стали с диффузией водорода (атомов или протонов), растворенного в кристаллической решетке, к вершине трещины или местам с максимальным трехосным растяжением.

Термическая обработка. После нанесения гальванических покрытий термическая обработка деталей проводится для удаления водорода из покрытия и основного металла с целью восстановления исходных физико-механических свойств основного металла и улучшения физико-механических свойств покрытия.

Основные параметры, определяющие эффективность термической обработки, — температура и продолжительность процесса.

В табл. 18 приведены режимы термообработки после нанесения гальванических покрытий.

Термическую обработку для удаления водорода из основного металла и покрытия после нанесения цинковых и

18. Режимы термообработки после нанесения гальванических покрытий

Металлы покрытия	Температура обработки, °С	Продолжительность обработки, ч	Примечание
Zn	180—200	2—3	
Cd	180—200	2—3	Детали с пределом прочности 900—1400 МПа
	140—160	2—3	Детали с цементованными поверхностями
	180—200	12	Детали из высокопрочных сталей ($\sigma_в \geq 1400$ МПа)
Cr	200—230	3	
	140—160	3	Детали с цементованными поверхностями

кадмиевых покрытий на детали с пределом прочности меньше 900 МПа допускается не проводить.

Термическая обработка хромированных деталей проводится при температуре 200—230 °С в течение 3 ч. За это время удаляется примерно 2/3 водорода, поглощенного покрытием и основным металлом в процессе электролиза. При этом скорость удаления водорода не одинакова во времени: вначале происходит быстрое выделение, но примерно через 2 ч наступает сильное замедление процесса, и для полного удаления водорода требуется значительное время нагрева (рис. 5). Поскольку в течение 3 ч выделяется основное количество водорода, а оставшееся практически не влияет на механические свойства основного металла, то увеличивать продолжительность обезводороживания не следует. Из данных, приведенных на рис. 5, следует, что недопустимо уменьшение температуры обезводороживания, так как в этом случае резко уменьшается выделение водорода даже при продолжительной выдержке.

При обезводороживании хромированных сталей уменьшается содержание водорода как в основном металле, так и в хроме.

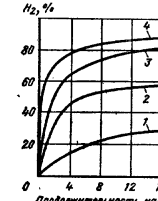


Рис. 5. Выделение водорода твердым хромом в зависимости от времени термообработки и температуры нагрева: 1 — 120 °С; 2 — 150 °С; 3 — 180 °С; 4 — 200 °С

Сопротивление усталости. Гальванические покрытия снижают сопротивление усталости основного металла. Наибольшее влияние на снижение сопротивления усталости сталей (особенно высокопрочных) оказывают хромовые покрытия, что обусловлено в основном низкой прочностью и пластичностью хрома и наводороживанием стали.

В процессе нагружения при напряжениях, превышающих предел прочности покрытия, в хроме возникают трещины, ориентированные перпендикулярно действию силового потока, и долговечность деталей определяется временем, которое требуется для их развития. Следует в связи с этим отличать влияние микроскопических трещин в покрытии, образующихся в процессе осаждения хрома, от влияния трещин, которые образуются в покрытии при циклических нагрузках вследствие низкой прочности и пластичности хрома. Микроскопическая сетка трещин, имеющаяся в хромовом покрытии как в исходном состоянии, так и после термической обработки, не может служить причиной снижения сопротивления усталости основного металла, так как наличие очень большого их количества примерно одинаковых размеров и расположенных с большой частотой по поверхности покрытия приводит к значительному

19. Влияние упрочнения ППД на долговечность стали 30ХГСН2А при отнулевом цикле напряжений при растяжении

Обработка поверхности	Число циклов до разрушения при σ_{max} = = 1000 МПа
Шлифование	50 000
Шлифование и хромирование	7 000
Шлифование, пескоструйная обработка и хромирование	50 000
Шлифование, алмазное выглаживание и хромирование	55 000

разгружающему действию этих трещин и реакому уменьшению отрицательного влияния их как концентраторов напряжения. Трещины же в хромовом покрытии, возникающие в результате приложения циклических нагрузок, действуют как концентраторы напряжения и определяют снижение сопротивления усталости хромированной стали. Поэтому все факторы, влияющие на механическую прочность и пластичность хрома, при прочих равных условиях будут влиять на образование трещин в хроме. К этим факторам следует отнести структуру хромового покрытия и наводороживание, которые, в свою очередь, зависят от состава электролита и режима электролиза.

Однако применение упрочняющей обработки поверхностным пластическим деформированием (ППД), например, пескоструйной обработки, алмазного выглаживания, виброналклепа, позволяет практически полностью устранить влияние хромирования на сопротивление усталости высокопрочных сталей. Упрочняющая обработка ППД создает сжимающие напряжения в поверхностном слое и изменяет геометрию микрорельефа поверхности путем значительного увеличения радиуса микронеровностей. Для хромированных деталей упрочнение поверхностного слоя ППД необходимо для того, чтобы препятствовать распространению трещин, образовавшихся в хроме при циклических нагрузках, в основной металл. Это благоприятно сказывается на повышении сопротивления усталости хромированной стали (табл. 19).

Применение термической обработки (отпуска), обезводороживания и упрочнения ППД перед хромированием позволяет практически устранить влияние хромирования на сопротивление усталости высокопрочных сталей, т. е. решить вопрос о возможности многократного ремонта деталей из этих сталей с восстановлением хромового покрытия при каждом ремонте.

В табл. 20 показано влияние многократного хромирования на циклическую долговечность образцов из сталей 30ХГСН2А и 40ХГСН3ВА при отнулевом цикле напряжений при растяжении, а в табл. 21 — на предел выносливости стали 30ХГСН2А. С целью определения влияния на малоцикловую усталость сталей типа 30ХГСН2А многократного хромирования и эксплуатационных нагрузок была испитана серия хромированных образцов, которые нагружались после каждого нанесения покрытия (см. табл. 20, п. 4).

Приведенные в табл. 20 и 21 данные показывают, что шестикратное хромирование при условии проведения тройного отпуска и упрочняющей обработки ППД перед каждым хромированием оказывает такое же влияние на циклическую долговечность и предел выносливости высокопрочных сталей типа 30ХГСН2А, как и однократное хромирование. Это обусловлено тем, что применение упрочняющей обработки ППД перед каждым хромированием восстанавливает сжимающие напряжения в поверхностном слое стали, что тормозит распространение трещины, образовавшейся в хроме в результате воздействия циклических нагрузок, в основной металл.

20. Влияние однократного и многократного хромирования на долговечность образцов из сталей 30ХГСН2А и 40ХГСН3ВА при отнулевом цикле напряжений при растяжении

№ по пер.	Кратность хромирования	Среднее число циклов до разрушения при σ_{max} = 1000 МПа	
		30ХГСН2А	40ХГСН3ВА
1	Однократное (отескоструены 1 раз)	54 000	59 700
2	Шестикратное без промежуточного нагружения (образцы отескоструены 6 раз)	48 800	—
3	Шестикратное без промежуточного нагружения (образцы отескоструены 4 раза)	45 300	—
4	Шестикратное с промежуточным нагружением при σ_{max} = 1000 МПа через 8000 циклов нагружения после каждого хромирования (отескоструены 6 раз)	52 900	60 200

21. Влияние многократного хромирования на предел выносливости стали 30ХГСН2А

Обработка образца	Предел выносливости при отнулевом цикле напряжений при растяжении σ_{max}, МПа	Предел выносливости при отнулевом цикле напряжений при изгибе σ_{-1}, МПа
Шлифование	1100	690
Шлифование и пескоструйная обработка	1200	660
Однократное хромирование	1160	640
Шестикратное хромирование	1150	720

Примечание. Предел выносливости при отнулевом цикле напряжений при растяжении — на базе $2 \cdot 10^4$ циклов; предел выносливости при симметричном цикле напряжений при изгибе — на базе 10^7 циклов.

Примечание. В разделе использованы сведения из книг: 1. Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М.: Металлургия, 1974, 296 с. 2. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1979, 296 с.

Глава 4. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Шлифование и полирование. Шлифование применяют для устранения царапин, забоин, рисок и других дефектов на поверхности деталей, а также для получения гладкой и ровной поверхности перед нанесением на нее защитно-декоративных покрытий.

Шлифование — механический процесс снятия тонкой стружки металла острыми режущими гранями мелких зерен абразивных материалов.

Полирование — механический процесс получения блестящей (зеркальной) поверхности сглаживанием мельчайших неровностей предварительно шлифованной поверхности.

Шлифование и полирование крупных и средних деталей производят абразивными кругами и лентами; можно использовать и вибрационно-абразивное шлифование и полирование. Для мелких деталей эффективнее применять методы вибрационно-абразивной обработки и галтовки в барабанах с абразивными материалами. Шлифование и полирование кругами ведут на одношпиндельных или двухшпиндельных станках. Шлифовальные и полировальные круги изготовляют из войлока, сизаля, бязи, брезента, сукна, байки и других материалов, на рабочую поверхность которых наносят абразив, удерживаемый специальной связкой. При шлифовании деталей накатными войлочными или матерчатыми кругами, а также при полировании необходимо для более мягких металлов подбирать более мягкие, т. е. эластичные, круги.

Для получения чисто отшлифованной поверхности рекомендуется при каждом последующем переходе применять круг более твердый, чем при предыдущем переходе.

В зависимости от назначения круги различаются видом и сортом абразивного материала, твердостью, связкой.

При выборе абразивного круга необходимо учитывать твердость обрабатываемого материала, площадь соприкосновения круга с деталью. Чем тверже обрабатываемый материал и больше площадь соприкосновения круга с деталью, тем мягче должен быть круг. Из-за высокой плотности войлочных кругов их целесообразно применять для шлифования деталей с острыми и прямыми углами, отверстиями, вырезами — там, где нужно сохранить поверхность ровной и не «заваливать» края детали.

Для шлифования деталей под защитно-декоративные покрытия наряду с войлочными широко применяют матерчатые круги. Они отличаются упругостью и эластичностью. Их используют при шлифовании как черных, так и цветных металлов. Благодаря эластичности они удобны для шлифования деталей сложного профиля.

Применяемые на ряде заводов самоохлаждающиеся вентилируемые круги имеют стойкость значительно большую, чем обычные полировальные круги.

При полировании используют полировальные пасты. В их состав входят абразив и связующее вещество. В качестве абразива применяют окись железа, окись хрома, окись алюминия, венскую известь, а в качестве связующего вещества — стеарин, парафин, олеиновую кислоту, говяжье сало и др. Пасты могут быть твердыми и жидкими. Применение автоматической подачи паст увеличивает производительность процесса, создает удобство в работе и обеспечивает высокое качество обработки.

Последовательность переходов при шлифовании и полировании и режимы шлифования и полирования для различных материалов приведены соответственно в табл. 1 и 2.

На ряде заводов в связи с внедрением высокопроизводительного полировального оборудования применяют

непрерывные гибкие абразивные ленты и лепестковые круги, собранные из шлифовальных шкурок с различным зерном абразива.

Технологические параметры шлифования и полирования абразивными лентами приведены в табл. 3.

Обработка абразивными лентами в сравнении со шлифованием войлочными кругами имеет следующие преимущества:

поверхность соприкосновения ленты с деталью значительно больше, что способствует лучшему рассеянию теплоты; скорость движения ленты остается постоянной во все время шлифования; отпадает необходимость в балансировке рабочего инструмента; более оперативна переналадка станка; более безопасны условия труда.

В зависимости от состояния поверхности детали шлифование ведут в несколько переходов с постепенным уменьшением величины зерна абразива от первой операции к последней (табл. 4).

После того как шлифованием сглажены основные микрошероховатости поверхности, иногда перед декоративным полированием круг с мелким абразивом, который применялся на предыдущем переходе шлифования, слегка смазывают парафином, техническим салом или специальными засалочными пастами. Эта операция желательна в тех случаях, когда необходимо предохранить деталь от выкрашивания и задира при тонком шлифовании поверхности.

Режим шлифования определяется материалом обрабатываемых деталей, частотой вращения круга и его давлением на поверхность металла. При шлифовании твердых материалов простой формы частота вращения круга больше, чем при обработке более мягких материалов и деталей сложной формы. При предварительном шлифовании, в отличие от тонкого, для снятия большего слоя металла увеличивают силу прижима деталей к вращающемуся кругу. В табл. 5 приведены значения частоты вращения различных по размеру кругов при шлифовании деталей из различных материалов.

Галтовка (абразивная обработка в барабанах по ГОСТ 23505—79). Этот процесс есть разновидность шлифования и полирования, заключающийся

1. Последовательность переходов при шлифовании и полировании

Наименование переходов	Зернистость абразивного материала	Параметр шероховатости поверхности R_a, мкм
Шлифование: предварительное	50-40	8,0
чистовое	25-16	5,0—2,5
тонкое	12-8	2,5—1,25
Полирование	6-М20	1,25—0,32
Зеркальное полирование	М10—М5 и тонкая паста ГОИ	0,32—0,16

в очистке и отделке поверхности мелких деталей насыпью для снятия заусенцев, окалины, неровностей и уменьшения шероховатости поверхности.

Галтовку осуществляют в аппаратах барабанного и колокольного типа, в которые загружают абразивные материалы и детали. При вращении барабана или колокола с выступающих частей поверхности деталей снимается тонкий слой металла в результате трения их между собой, а также с абразивными и полирующими материалами. Различают сухую (абразивную) галтовку и мокрую (жидкостно-абразивную) галтовку, которую в зависимости от применяемого размера абразива делят на подводное шлифование и подводное полирование.

2. Режимы механического шлифования и полирования эластичным кругом, покрытым пастами и абразивным зерном

Обрабатываемый материал	Окружная скорость круга, м/с, при обработке		Давление на обрабатываемую поверхность, МПа
	абразивным зерном	пастами	
Сталь, никель, хром	20—35	30—35	0,1—0,2
Медь и ее сплавы	16—25	25—30	0,08—0,03
Алюминий, цинк, олово	12—20	20—30	0,04—0,01 0,02—0,01

3. Режимы шлифования и полирования абразивными лентами

Материал детали	Форма обрабатываемой поверхности	Основа ленты	Материал зернистости	Зернистость абразива: Шлифование: предварительное	Зернистость абразива: Шлифование: тонкое	Зернистость абразива: Полирование	Скорость ленты, м/с	Средство охлаждения	Давление детали на ленту, Н/см²
Сталь: углеродистая, легированная	Плоская или слабопрофилированная (полосовая сталь)	Ткань	Электрокорунд То же	32—20 25—12	20—10 12—10	6—5 8—6	10—20 15—20	Масляные эмульсии, смазочно-охлаждающие трансформаторное масло, нитрит натрия	0,05—0,1 (при ленте 0,05—0,1 (при ленте до 0,2)
	Цилиндрическая или фасонная (реже плоская)	Ткань »	» »	80—25 80—20	20—10 20—16	6—4 12—3	35—40 25—30	Масляные эмульсии, жировая смазка, сульфофрезол	0,05—0,1
	Плоская или слабопрофилированная	»	»	50—25	25—10	6—5	15—20		
чугунно-углеродистая	Плоская (полосовая)	Бумага	»	25—10	—	8—15	15—20		0,05—0,2
	Цилиндрическая или фасонная	Ткань	»	80—25	20—10	6—5	30—35		0,05—0,2
коррозионно-стойкая	Плоская (полосовая) и листовая	»	Карбид кремния	25—12 25—16	12—10 10—8	8—5 5—4	25—30 25—30	Минеральное масло, сульфофрезол, масляная эмульсия	0,05—0,2
Медь	Плоская или слабопрофилированная	»	То же	25—20	20—10	10—5	10—15	Масляная эмульсия, минеральное масло	До 0,03
	Цилиндрическая или фасонная (реже плоская)	»	»	80—25	25—6	6—3	35—40		
	То же	»	»	40—25	25—12	8—3	25—30		
Латунь	Плоская или слабопрофилированная	»	»	50—20	20—10	10—6	30—25	Масляная эмульсия, минеральное масло	До 0,04
	Цилиндрическая или фасонная (реже плоская)	»	»	40—20	20—10	8—3	25—30		

4. Последовательность переходов при шлифовальном обработке деталей

Материал, покрытие детали	Параметры шероховатости поверхности, мкм: исходные Rz	исходные Rz	требуемые Ra	требуемые Rz	Номер перехода	Номер шлифпорошка	Паста
Сталь углеродистая	10	40	2,0	8,0	1 2	12 8	— —
	5	20	0,5	2,5	1 2 3	8 5 4	— — Шлифовальная
	5	20	0,25	1,25	1 2 3 4	8 5 4 4	— — Шлифовальная Полировальная
	2,0	8,0	0,25	1,25	1 2 3	5 4 —	— Шлифовальная Полировальная
Алюминий и его сплавы	5	20	0,125	0,63	1 2 3	5 4 —	Шлифовальная Полировальная
	80	320	0,125	0,63	1 2	4 —	Шлифовальная Полировальная
Медь и ее сплавы, сплавы цинка	2,0	8,0	0,125	0,63	1 2 3	5 4 —	Шлифовальная » Полировальная
Медное покрытие	0,5	2,5	0,125	0,63	1	5	Полировальная
Никелевое, хромовое покрытие	0,125	0,63	0,063	0,32	1	—	»

Чаще всего для окончательной отделки винтов и болтов небольших размеров, поверхность которых должна быть блестящей, без заусенцев, применяют сухую галтовку. Ее осуществляют либо без абразива, либо с использованием тонкого абразива типа крокуса. Обработку изделий из мягких металлов и резьбовых изделий рекомендуется проводить в аппаратах колокольного типа, где они не испытывают сильных ударов.

При жидкостно-абразивной обработке детали обрабатываются абразивом и полирующими материалами в жидкой среде. В качестве абразива используют бой наждака, керамики, фарфора, корунда, кварцевый песок, стальную сечку, а для полирования — стальные шарики, деревянные опилки, обрезки кожи, фетра и другие мягкие материалы. В качестве жидкой среды используют 2—3 %-ный раствор щелочи, мыльный, кислотный и другие растворы. Жидкостно-абразивную обработку обычно применяют перед нанесением покрытий, чтобы очистить детали от травильного шлама, а также с целью сглаживания поверхности.

Общий объем абразива барабана должен в 3—8 раз превышать общий объем деталей. Объем, занятый в барабане деталями и абразивом, не должен превышать 60 % объема барабана. Уровень раствора должен быть на 30—50 мм выше уровня деталей в барабане.

Параметр шероховатости поверхности *Ra* при жидкостно-абразивном шлифовании уменьшается от 10—2 до 1—0,5 мкм, а при жидкостно-абразив-

5. Зависимость частоты вращения шлифовальных кругов (об/мин) от диаметра и материала обрабатываемых деталей

Обрабатываемый материал	Диаметр круга, мм				
	200	250	300	350	400
Чугун, сталь, никель, хром	2800	2300	1900	1600	1400
Медь и ее сплавы	2400	1900	1500	1300	1200
Алюминий и его сплавы, олово, цинк	1900	1500	1300	1100	1000

ном полировании от 1—0,5 до 0,25—0,125 мкм.

Используемый в качестве абразива сой наждачных или электрокорундовых кругов, мрамора, гранита или фарфора предварительно галтуют для снятия острых граней и углов, а затем сортируют на ситах. Крупный абразив (размером 18—20 мм) применяют для быстрого удаления заусенцев и больших неровностей, мелкий (размером 5—10 мм) — для тонкого шлифования и полирования деталей. При обработке деталей сложной конфигурации применяют смесь из абразивного материала различных размеров.

Количество снимаемого металла зависит от частоты вращения барабана. С увеличением частоты вращения величина снимаемого слоя повышается. В зависимости от размеров и массы обрабатываемых деталей частота вращения барабанов должна выбираться по табл. 6.

6. Частота вращения барабанов в зависимости от размеров деталей

Обрабатываемые детали	Размер детали, мм	Частота вращения барабана, об/мин
Мелкие (легкие)	До 30	$28,1/\sqrt{d}$
Средние	30÷150	$21,2/\sqrt{d}$
Крупные (тяжелые)	Св. 150	$15,9/\sqrt{d}$

Примечание. d — диаметр барабана, м

Эффективность жидкостно-абразивного шлифования и полирования в значительной степени зависит от применяемых абразивных материалов и состава жидкой среды. Так, для шлифования черных металлов рекомендуется применять бой электрокорундовых кругов, крупный кварцевый песок, шлифовальные порошки. Детали из цинкового сплава, латуни и других мягких металлов лучше обрабатывать обкатанным гранитом, фарфором, мрамором. В качестве жидкой среды при жидкостно-абразивном шлифовании используют растворы следующих составов (мас. доля, %):

для стали

1. Na_3PO_4 0,8
   $NaNO_2$ 0,2
2. Na_2CO_3 1,0
   канифоль 0,5
3. мыло хозяйственное . . . 0,1—0,2
4. NaOH . . . . . 1—3

для меди и ее сплавов

1. Na_2CO_3 . . . . . 0,5—1,0
2. Na_3PO_4 . . . . . 0,5—1,0

для алюминия и его сплавов

Na_3PO_4 . . . . . 0,6—0,8

При жидкостно-абразивном полировании лучше использовать 0,2—0,5 %-ный водный раствор хозяйственного мыла (72 %-ного).

Галтовка в барабанах и колоколах является длительным процессом и при оптимально выбранных режимах обработки зависит от исходного и требуемого размера микронеровностей (табл. 7). Так, для изменения параметра Rz стальных деталей от 8 до 0,63 мкм следует затратить около 50 ч.

Более прогрессивные виды галтовки — виброобразивная обработка поверхности деталей, галтовка деталей в барабанах с планетарным вращением и магнитно-жидкостно-абразивная обработка.

В качестве жидкой абразивной среды для деталей из углеродистых сталей применяют бой шлифовальных электрокорундовых кругов марки ЭК45, ЧТК размером 10—16 мм и 2—3 %-ный раствор Na_2CO_3.

Для сталей твердостью HB 130 оптимальная частота вращения барабана не превышает 160 об/мин. Продолжительность обработки деталей твердостью HB 130 при исходном размере микронеровностей $Rz = 2,5$ мкм составляет 15—20 мин, а деталей большей твердости — 25—30 мин (нижний

7. Режимы обработки деталей различными способами галтовки

Галтовка	Металл, подвергаемый обработке	Шероховатость поверхности Rz, мкм		Абразивный материал	Раствор		Режимы галтовки	
		до обработки	после обработки		Компонент	Концентрация, г/л	Частота вращения барабана, об/мин	Продолжительность, ч
Сухая	Сталь	40—20	8—5	Шлифпорошок № 3 или 4	—	—	20—60	10—24
Сухая (полирование)	Гальванически охлажденный никель	0,63	0,32	Микропорошок окиси хрома М14	—	—	30	3—12
Мокрая (шлифование)	Сталь	40—5	5—2,5	Бой электрокорундовых кругов 3—10 мм, ЧТК размером 3—10 мм	Мыло хозяйственное 72 % жирное	2—5	30	2—12
Мокрая (полирование)	То же	5—2,5	1,25—0,63	Бой фарфора размером 5—20 мм	То же	2—5	30	2—12
Мокрая (полирование)	Алюминий и его сплавы, цинковый сплав	5	1,25	То же	„	2—5	30	3—12
Мокрая (шлифование с одновременным обезжиривием)	Алюминий и его сплавы	40—5	5—2,5	Шлифпорошок электрокорундовый	Na_3PO_4	20—30	30	3—12
					Нагретая газовая	300—600	30	2—12

предел для обработки тонкостенных деталей и деталей сложного профиля). Для выполнения грубых зачистных операций и снятия заусенцев рекомендуется частота вращения барабана больше 250 об/мин.

Магнитно-жидкостно-абразивная обработка состоит в том, что детали под действием вращающегося электромагнитного поля движутся навстречу жидкостно-абразивной среде, которая непрерывно перемешивается многополюсной мешалкой. В результате происходит активное воздействие жидкостно-абразивной среды на обрабатываемую поверхность. Этим методом обрабатывают ролики игольчатых подшипников, детали радиоэлектронной аппаратуры, приборов, часовых механизмов, а также снимают окалину с инструмента.

Для шлифования используют гидроабразивную среду, содержащую 25—500 г/л корунда или карборунда зернистостью № 40 и 15—25 г/л щавелевой кислоты. Продолжительность обработки 2—3,5 ч. Размер микронеровностей *Rz* в результате обработки уменьшается с 40—20 до 2,5—1,25 мкм.

Виброабразивная обработка. Сущность такой обработки состоит в том, что деталям в абразивной среде, загруженным в контейнер вибрационной установки, сообщаются колебательные движения различной частоты (25—33 Гц) и амплитуды (1,5—4 мм). В зависимости от состава применяемой рабочей среды виброабразивная обработка представляет собой механический или химико-механический процесс съема мельчайших частиц металла и его окислов с обрабатываемой поверхности, а также сглаживание микронеровностей путем их пластического деформирования частицами рабочей среды вследствие нанесения ими по поверхности деталей большого числа микроударов.

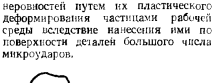


Рис. 1. Влияние форм гранулы на работу гранулодоступных поверхностей

В зависимости от состава сред может происходить процесс виброабразивного шлифования или виброабразивного полирования.

По сравнению с галтовкой виброабразивная обработка имеет следующие преимущества:

более рационально загружаются вибрационные контейнеры (до 85 % объема);

выше производительность (более чем в 10 раз);

одновременно можно обрабатывать наружные и внутренние поверхности деталей;

можно контролировать и регулировать процесс обработки;

вибрационные установки можно встраивать в механизированные и автоматизированные линии;

можно без повреждений обрабатывать тонкостенные и хрупкие детали;

можно обрабатывать не только мелкие детали, но и крупные;

виброхимическая обработка позволяет обеспечивать стабильность обработки и высокую точность съема металла (до 1 мкм).

Для проведения грубых очистных операций рекомендуется использовать абразивные частицы с предельно большой массой, для отделочных операций — с относительно малой. Нередко размеры гранул абразива выбирают так, чтобы обеспечить их доступ к закрытым или полузакрытым обрабатываемым поверхностям. Кроме того, когда обработке отдельных поверхностей деталей нежелательна, размеры гранул выбирают так, чтобы они не соударялись с такими поверхностями. При затрудненном доступе к обрабатываемым поверхностям подбирают рациональную форму гранул абразивных частиц (рис. 1).

Химические активаторы процесса виброобработки выполняют следующие функции:

интенсифицируют обработку путем непосредственного физического и химического воздействия на поверхность деталей;

охлаждают зоны резания и пластического деформирования в процессе обработки;

обеспечивают стабильность режущих и выглаживающих свойств наполнителей, предотвращая их от загрязнения и засаливания;

удаляют из рабочей камеры (контейнера) виброустановки продукты износа наполнителей и микрочастиц материала обрабатываемых деталей;

обеспечивают пассивирующее и ингибирующее воздействие на поверхности обрабатываемых деталей.

Основными составляющими химических активаторов являются кислоты и щелочи. К ним добавляются моющие и очищающие компоненты (Na_2CO_3, мыло, моющие синтетические средства), осветляющие ($NaCl$, CrO_3), ингибирующие и пассивирующие ($NaNO_2$, триэтаноламина и др.), суспензирующие (мыло, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы — КМЦ).

Для предохранения деталей от ржавления в процессе виброобработки в качестве добавок используют нерастворимые компоненты (шлиферно, шлифпорошок, полистироловую крупку).

Существует два способа использования химических активаторов при виброобработке.

Первый способ — однопорационное использование активатора: порцию химического активатора после окончания операции сливают в промышленные стоки, и рабочую камеру (контейнер) виброустановки промывают для следующей операции. При этом объем химического активатора, заливаемого перед началом операции, равен примерно 3—5 % объема контейнера (при заполнении контейнера на 0,8 его объема смесью наполнителя и обрабатываемых деталей). Процесс происходит при закрытом сливном отверстии — без рециркуляции.

Второй способ — непрерывная рециркуляция активатора через контейнер, заполненный смесью наполнителя и обрабатываемых деталей. Химический активатор принудительно поступает по трубопроводу из бака-отстойника в контейнер виброустановки и через сливное отверстие и трубопровод возвращается в бак-отстойник. При этом необходимо, чтобы количество химического активатора, поступающего в единицу времени в контейнер виброустановки, было постоянным, иначе может произойти снижение эффективности обработки деталей из-за «засаливания» наполнителя (при малом количестве химического активатора) или гашении колебательных движений (при избытке химическо-

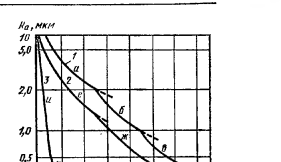


Рис. 2. Сравнительная эффективность трех наиболее распространенных технологических процессов (*1—3*), виброабразивной отделки деталей из углеродистых сталей при различных режимах:

а — 25КЧ25ВТ1,5А3; *б* — 25КЧ16ВТ1,5А3; *в* — 25КЧ6ВТ2,0А2; *г* — 25КЧ3ВТ2,0А1; *д* — паста ГОИ; *е* — 30Э25ВТ1,5А3; *ж* — 30Э5ВТ2,0А2; *з* — специальный фарфоровый наполнитель; *и* — 25КЧ6ВТ2,0А3; *к* — 25КЧ6ВТ2,5А1,2; *л* — СШ.ø 5 ДШ.2,5А1,2

ского активатора). Дозировка химического активатора составляет в среднем 2—5 л/мин. Второй способ более выгоден, так как замена активатора в баке-отстойнике, зависящая от ряда факторов (количества химического активатора в баке-отстойнике, его химической активности, степени естественной убыли от пенообразования, испарения, разбрызгивания и т. д.), производится только после выполнения нескольких операций (даже смен).

В настоящее время имеется много рекомендаций по применению составов растворов, типов абразивных материалов и других параметров для достижения эффективной обработки поверхности. В основном процесс виброобработки поверхности сводится к уменьшению параметра шероховатости *Rz* от 40 до 0,63 мкм за 3—5 переходов в течение 10 ч и более.

Процесс виброабразивной обработки, разработанный в Ворошиловградском машиностроительном институте (рис. 2), основан на использовании более активного раствора, содержащего (г/л):

$H_2C_2O_4$	30
H_2O_2	25
CrO_3	2
H_2SO_4	2
сульфонол	0,1—0,3

8. Результаты виброабразивной обработки некоторых деталей

Наименование детали	Метод получения заготовки	Материал	Число деталей в партии, обрабатываемых в резервуаре	Параметр шероховатости поверхности Rz, мкм		Продолжительность обработки (бочки), мин		Повышение производительности, раз	Экономический эффект, руб/год
				до обработки	после обработки	на партию	одной детали		
Шатун велосипедный	Горячая штамповка	Сталь 45	200	160—80	1,25	100	0,5	6	10,0
Сектор судовый	То же	2Х13	200	320—160	1,25	150	0,75	6	11,0
Корпус замков дверных	Холодная штамповка	Пятикоэтеродистая сталь	400	80—40	1,25—0,63	120	0,3	12	12,0
Корпуса для фигурного катания	Горячая штамповка	Сталь 40	60	80—40	1,25—0,63	90	1,5	10	8,0
Диски электроутюг	Холодная штамповка	У10А	200	8,0	1,25	45	0,22	10	14,0
Тарелки	То же	12Х18Н9Т	150	5,0	0,63	120	0,8	8	8,0
Ложки: столовые десертные	» »	12Х18Н9Т 18Ф3М2МФр	250 150	20—8,0 8,0	0,63 1,25	180 90	0,72 0,6	5 8	8,0 9,0
Пишет технический	Горячая штамповка	Сталь У7А	250	40	1,25	80	0,32	12	12,0

Он позволяет добиться уменьшения параметра шероховатости Rz от 40 до 0,63 мкм в течение 2 ч.

В технологии *1* (см. рис. 2) операции выполняются с применением мыльно-содового раствора. В технологии *2* использованы последовательно несколько различных растворов, содержащих (г/л):

при 1-м переходе	
триэтаноламин	5
$NaNO_2$	3
при 2-м переходе	
триэтаноламин	3
при 3-м переходе	
препарат ОП	7
триэтаноламин	7
$NaNO_2$	2,5

Режимы виброгалтовки следует расшифровывать следующим образом (см. рис. 3): 25КЧ25ВТ11,5А3, где 25 — грануляция шлифовальных тел; КЧ — корунд черный (бой шлифовальных кругов); 25 — зернистость; ВТ1 — твердость связки (высшая твердость); 1,5 — частота колебаний, тыс. кол./мин; А3 — амплитуда колебаний, мм.

Высокие показатели эффективности рекомендованной технологии получены на виброустановке модели БМИ-1004А.

По указанной технологии получены высокие показатели обработки для различных материалов и деталей (табл. 8).

Для деталей из цинка и его сплавов рекомендуют применять при виброполировании составы химических активаторов, приведенные в табл. 9.

Одна из важных особенностей виброабразивной обработки состоит в том, что поверхности деталей, находящиеся в рабочей среде, очищаются от различных загрязнений, окислов и приобретают повышенную активность. Это свойство используют для нанесения на поверхность изделий тонких пленок металлов и других материалов, обладающих специальными свойствами (антикоррозионными, антифрикционными и др.).

Обработка щетками — процесс, при котором в результате воздействия концов проволок поверхность металла очищается от ржавчины, окалины, краски, образовавшегося шлама и других загрязнений. Его производят не только с целью очистки поверхности, но и для нанесения на детали штрихового декоративного рисунка. С этой

9. Составы химических активаторов при виброабразивном полировании цинка и его сплавов

Компоненты раствора	C, г/л
КОН	40—56
Глицерин	8—96
$K_2Cr_2O_7$	7—8
$SiCl_4$	10—15
Натрий КМЦ	9—12
Нитробензол	0,1—0,3
Желатина	2,0
NaCl	0,4—0,6
Парамолибденовая кислота	0,08—0,12
Сульфокислота	0,1—0,3

целью операцию производят либо до нанесения покрытия, либо после.

Обработку щетками осуществляют обычно на шлифовально-полировальных станках. Для изготовления щеток применяют стальную, латунную, медную, нейзильберную проволоку. При обработке мягких гальванических покрытий используют также волосяные, капроновые либо травяные щетки. При подборе проволоки для изготовления кацевальных щеток можно воспользоваться данными табл. 10.

При декоративной обработке щетки обычно смачивают в содовом или мыльном растворе.

Скорость вращения щеточных кругов может изменяться от 450 до 1800 об/мин.

Струйно-абразивная обработка. Этот вид подготовки поверхности перед нанесением металлических покрытий

10. Характеристики применяемых щеток

Обрабатываемый металл	Материал проволоки	Диаметр проволоки, мм
Сталь, чугун, бронза	Сталь	0,03—0,3
Никель, медь, латунь	Сталь, нейзильбер	0,15—0,25
Цинковый сплав, алюминий и его сплавы	Латунь, медь	0,15—0,25
Серебряные, оловянные покрытия	Латунь, нейзильбер, капрон, щетина	0,1—0,15

имеет разновидности: пескоструйная, дробеструйная и жидкостно-абразивная обработка. Он имеет весьма широкое применение, так как является одним из наиболее эффективных способов подготовки поверхности для всех видов покрытий, не требующих полированной поверхности.

Наряду с высокой скоростью и качеством очистки деталей от окалины и ржавчины струйная обработка создает поверхностный упрочняющий наклеп, который положительно сказывается на механических свойствах детали. В результате такой обработки с поверхности исчезают заусеницы, забоины, риски, т. е. те дефекты, которые отрицательно сказываются на коррозионной стойкости деталей с покрытиями, на качестве осаждаемых покрытий и на их декоративном виде. Этот процесс широко применяют для снятия равномерной матовой поверхности детали и повышения светопоглощающих характеристик деталей оптической аппаратуры.

Подача твердых частиц на деталь осуществляется с помощью кинетической энергии сжатого воздуха либо центробежной силы лопаток турбины. При этом воздух должен быть очищен от воды и масла в масловодоотделителях. Обработка производится в специальных пескоструйных или дробеструйных агрегатах.

Взамен сухой пескоструйной облувки применяют гидропескоструйную обработку, обработку абразивными порошками, металлическими, стеклянными, искусственными абразивными и другими материалами.

Широкое применение получили металлические и искусственные абразивные материалы.

Металлическая дробь или песок, которые используются для очистки и подготовки поверхности, выпускаются серийно. Размеры и свойства этих материалов регламентированы ГОСТ 11964—81Е.

Обработка сухим абразивным порошком — весьма производительный способ, заменяющий сухую пескоструйную очистку с использованием существующих пескоструйных аппаратов без их переделки.

Параметры обработки абразивными порошками, металлическим песком и дробью приведены в табл. 11.

Одним из основных требований, предъявляемых к абразивным материалам, является их технологическое соответствие очищаемым деталям. Детали из чугуна, низкоуглеродистой стали (сталь 10), легированной стали (сталь 30ХГСА) после обработки чугунным или стальным песком имеют ту же коррозионную стойкость, что и при обработке кварцевым песком; стойкость лакокрасочных покрытий и эмалей не изменяется. Очистку деталей из коррозионно-стойких сталей типа 12Х18Н9Т и 20Х23Н18, жаростойких сплавов ХН75МБТЮ, ХН38ВТ чугунным песком производить нельзя, так как частицы абразива внедряют в обрабатываемую поверхность, создавая условия для коррозии. Хорошие результаты получены при очистке деталей из коррозионно-стойких и жаропрочных сталей высококремнистым стальным песком с содержанием 20% кремния. Для обработки деталей из алюминиевых и магниевых сплавов и стальных и чугунных дробь непригодна. Следует применять песок из сплава АЛ10, который можно изготовить стружки, полученной при механической обработке, либо из расплава.

Большое распространение за рубежом получили в качестве абразивного материала стеклянные шарики (бисер). Этот материал применяется для очистки поверхностей от окисных пленок, накипи и ржавчины, он не загрязняет обрабатываемую поверхность, не снижает большого количества металла. Рекомендуемые углы атаки струи при

обработке плоских поверхностей $\alpha = 45—60°$. Чем меньше диаметр шариков, тем интенсивнее обработка — больше ударов на единицу поверхности.

Абразивные материалы, твердость которых меньше, чем твердость обрабатываемого материала, можно применять только для обработки, при которой размеры деталей не изменяются (полирование, снятие масляных загрязнений).

При гидропескоструйной обработке используется смесь песка с водой в отношении от 1 : 2 до 1 : 6 (по объему). Требуемый напор осуществляется сжатым воздухом. При обработке поверхности песком или стеклянными шариками совместно с водой получается сравнительно меньшая шероховатость, чем без нее.

Для предотвращения коррозии деталей из черных металлов в водопесчаную пульпу рекомендуется вводить 4—6 г/л Na_2CO_3 и 18—22 г/л $NaNO_2$.

В качестве абразива широко применяют кварцевый песок размером 0,15—0,5 мм или шлифпорошок электрокорунда с размером зерен 0,08—0,12 мм.

На деталях, поступающих на гидропескоструйную обработку, не должно быть жировых загрязнений.

Смену абразивной суспензии производят 1—2 раза в неделю в зависимости от интенсивности работы пескоструйной камеры.

Давление воздуха для очистки должно составлять в зависимости от толщины стенок деталей от 0,15 до 0,6 МПа.

Широкое распространение на отечественных заводах получила суспензия следующего состава (%):

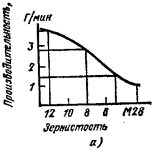
H_2O	60
абразив	30
Na_2NO_2	8
Na_2CO_3	2

С целью повышения производительности увеличивают содержание абразива и вводят поверхностно-активные вещества; при этом состав суспензии (%) будет такой:

H_2O	64
абразив	33
$NaNO_2$	2
Na_2CO_3	2
ПАВ	0,5

11. Параметры струйно-абразивной обработки

Толщина стенок деталей, мм	Вид обработки	Размер зерен, мм, и номер шлифпорошка	Давление воздуха, МПа
До 1	Абразивным порошком	14 и 16	0,05—0,15
» 3			0,15—0,25
Св. 3			0,3—0,4
До 1	Металлическим песком или дробью	0,15—0,3	До 0,5
» 2,5		0,3—0,5	» 0,5
» 5		0,8—1,0	» 0,6
Св. 5		0,8—1,5	» 0,6



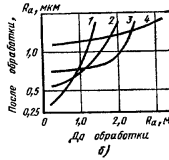


Рис. 3. Зависимость производительности (удельного съема) полирования (а) и шероховатости поверхности (б) от зернистости абразивного материала:

1 — микропорошок М20; *2* — шлифпорошок 3; *3* — шлифпорошок 8; *4* — шлифпорошок 12

Для повышения качества обработки рекомендуется более простой состав (%):

H_2O	77
абразив	20
Na_2CO_3	3

Зернистость абразивных порошков для суспензии выбирают в зависимости от требований к шероховатости обработанной поверхности деталей (рис. 3).

Наибольший съем металла получается при угле атаки струи суспензии $\alpha = 35—45°$. При $\alpha = 30—35°$ происходит полирование поверхности. Сила удара зависит от длины струи. Для давлений 0,5—0,6 МПа при диаметре сопла 6—7 мм рекомендуемая длина струи 70—110 мм.

ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Обезжиривание. Химическое обезжиривание поверхности деталей перед нанесением гальванопокрытий, как правило, предшествует электрохимическому обезжириванию; в основном

его применяют при наличии на деталях толстой жировой пленки.

Химический способ удаления жиров основывается на взаимодействии с ними органических растворителей или растворов щелочей, приводящих к их растворению, омылению или образованию эмульсий.

Органические растворители делят на горючие и негорючие. К горючим растворителям относятся бензин, керосин, бензол, толуол, ксилол, уайт-спирит и др. Их в гальванотехнике не применяют. Более эффективными растворителями являются негорючие и хлорированные углеводороды: трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, перхлорэтилен, четыреххлористый углерод, хладон-113 (старое название фреон-113).

Растворяющая способность различных растворителей по отношению к маслам понижается в такой последовательности [кг/(м²·ч)]: хладон-113 — 4,45; трихлорэтилен — 3,10; ксилол — 2,20; тетрахлорэтилен — 1,70; бензин — 1,30; уайт-спирит — 0,90; керосин — 0,65.

Обезжириванию трихлорэтиленом можно подвергать большинство металлов (сталь, медь, никель, сплавы этих металлов и др.). Следует избегать обработки трихлорэтиленом алюминия, магния и их сплавов, так как при этом происходят нежелательные реакции, сопровождающиеся выделением большого количества теплоты, что приводит к разложению реактива с образованием ядовитых соединений. Обработку трихлорэтиленом ведут в жидкой или паровой фазе. Если обезжиривание проводят в жидкой фазе, то детали следует обрабатывать последовательно в двух-трех ваннах с растворителем, нагретым до 60—70 °С. Может быть применено струйное обезжиривание. Продолжительность очистки деталей составляет 3—10 мин.

Хлорированные углеводороды весьма реакционноспособны. В особенности это относится к трихлорэтилену, который в присутствии влаги гидролизуется, отщепляя хлор, в результате чего образуется небольшое количество HCl. Это может привести к коррозии аппаратуры и деталей. Для повышения стабильности трихлорэтилена следует вводить в него 0,01 г/л уротропина или триэтаноламина.

Тетрахлорэтилен, по сравнению с трихлорэтиленом, более устойчив к воздействию влаги, повышенной температуре и контакту с металлами, поэтому его можно использовать для обезжиривания всех металлов, включая алюминий и магний. Хорошими обезжиривающими свойствами и универсальностью действия на различные металлы обладает хладон-113. Он хорошо смешивается с минеральными маслами, смазками, большинством кремне- и фторорганических соединений, допускает нагрев до 20—50 °С, может использоваться как в жидком, так и в паровом состоянии.

В состав щелочного обезжиривающего водного раствора должны входить вещества, способные нейтрализовать жирные кислоты и омылять растительные и животные жиры и масла, а также эмульгаторы, способные уменьшить величину свободной межфазной энергии на границе масла с обезжиривающим раствором и масла с поверхностью детали. Вещества, входящие в обезжиривающий раствор, не должны вызывать коррозию металла и должны легко удаляться при промывке водой. В большей степени этим требованиям соответствуют силикаты и фосфаты щелочных металлов, в меньшей — едкий и углекислый натрий (калий). Раствор Na_3PO_4 способствует уменьшению жесткости воды и легче удаляется водой с поверхности изделий при их промывке, растворы силикатов — труднее. Хуже всего смываются растворы Na_2CO_3 и NaOH.

Концентрация компонентов этих растворов должна обеспечивать оптимальную эффективность их эмульгирующего действия. Почти во всех растворах обезжиривания в качестве эмульгатора рекомендуется использовать силикаты щелочных металлов, которые при гидролизе образуют H_2SiO_3 в коллоидном состоянии, которая не растворима. Ее способность диспергировать твердые вещества улучшает качество очистки поверхностей и предотвращает повторное осаждение загрязнений на поверхность деталей. Присутствие силиката в растворе препятствует разъедению щелочами алюминия, цинка, стали и меди, а также потускнению и коррозии этих металлов между процессами обезжиривания и последующими операциями.

Повышение концентрации щелочи в растворе до определенного предела приводит к понижению межфазной энергии на границе двух взаимно нерастворимых жидкостей.

Оптимальную концентрацию щелочи в обезжиривающем растворе выбирают в зависимости от того, какие поверхностно-активные вещества применяют. Обычно концентрация щелочи составляет от 15 до 100 г/л.

В настоящее время используются анионоактивные ПАВ: алкилсульфонат, сульфонол НП-1, НП-3, ДС-РАС, неионогенные ПАВ: синтанол ДС-10, ДТ-7, ДТ-10, синтамид-5, препараты ОП-7, ОП-10, ОП-20, ОП-30 (выпускаются на основе полиэтиленгликолевого эфира). Они устойчивы в щелочной, кислой и нейтральной средах.

При подборе ПАВ необходимо учитывать возможность нейтрализации сточных вод после обезжиривания. В этом отношении препараты ОП-7, ОП-10, сульфонол НП-1, алкилсульфонат малорастворимы, так как они являются биологически жесткими ПАВ. Биологически мягкие ПАВ — синтанол ДС-10 и синтамид 5 успешно применяют в качестве заменителя ОП.

Сравнение эффективности действия ряда ПАВ при концентрации 1 г/л и температуре 60 °С показало, что их моющая способность возрастает в такой последовательности: вторичные алкилсульфаты, сульфонол, синтанол ДС-10, синтамид-5, синтанол ДТ-7. Хорошей моющей способностью характеризуется синтанол ДТ-10.

Оптимальная концентрация добавок ПАВ в обезжиривающих растворах составляет 2—8 г/л. Температурный режим обезжиривания связан с типом примененных ПАВ.

В табл. 12 приведены составы растворов для химического обезжиривания различных металлов и сплавов.

Растворы № 1, 3, 6 используются для обезжиривания черных металлов; № 2, 4, 5, 7, 8 — для меди и ее сплавов; № 2, 9, 10 — для алюминия и его сплавов. Раствор № 5 сравнительно более универсален, в нем обезжириваются детали из черных и цветных металлов. Для очистки полированных деталей рекомендуется использовать растворы № 7, 8, 10; остатки полировальных паст на стальных деталях лучше отмываются в растворе № 6. Растворы № 3, 4, 5 применяют для обработки сильно загрязненных деталей; раствор № 4 — для обезжиривания деталей из меди, ее сплавов, а также деталей с серебряными покрытиями, изготовленными с применением пайки припоями типа ПОС.

Для обезжиривания цинка, магния, сплавов ковара и инвара применяют растворы следующих составов (г/л):

цинк и его сплавы	
1. Na_2CO_3	30—40
$Na_2O \cdot SiO_2$	30—50
препарат ОП-7	2—3
керосин	30—40
2. $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	50—60
$Na_2O \cdot SiO_2$	25—30
жидкое мыло	2—3
магниевые сплавы	
Na_2CO_3	50—60
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	40—50

12. Составы растворов (г/л) для химического обезжиривания

Компоненты раствора	№ растворов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaOH (KOH)	—	—	10—15	—	—	—	—	—	5—8	—
Na_2CO_3	—	10—20	30—40	20—30	—	—	80—100	50—50	—	15—20
$Na_3PO_4 \times 12H_2O$	10—20	5—10	40—70	30—50	50—60	10—15	10—15	40—50	40—50	25—30
$Na_4P_2O_7 \times 10H_2O$	5—8	3—5	—	—	5—10	20—30	—	—	—	—
$Na_2O \cdot SiO_2$	—	—	2—3	3—5	10—12	2—4	—	—	3—5	—
Препарат ОП-7 или ОП-10	—	—	3—5	—	—	—	—	—	—	—
Синтанол ДС-10	8—10	5—10	—	—	8—10	—	—	2—4	—	3—4
Сульфонол НП-3	—	1—2	—	—	—	1—6	—	—	—	—

$Na_2O \cdot SiO_2$	20—30
сплавы ковар, инвар	
NaOH	10—20
Na_2CO_3	50—60
$Na_2PO_4 \cdot 12H_2O$	50—60
$Na_2O \cdot SiO_2$	3—5

Обезжиривание в растворах, содержащих ОП, синтанол, сульфонол, ведут при 65—70 °С; при отсутствии этих компонентов — при 80—90 °С.

Высокие моющие и эмульгирующие качества показал следующий состав химического обезжиривания (г/л):

фосфаты натрия	10—20
синтамид-5	2

Увеличение или уменьшение содержания фосфатов натрия снижает эффективность очистки поверхности. Этот состав можно рекомендовать для всех металлов. С повышением температуры от 70 до 90 °С эффективность очистки значительно улучшается. Данные о времени очистки приведены в табл. 13.

Высокая эффективность химического и электрохимического обезжиривания достигается применением составов ДХТИ-301, ДХТИ-302 ДХТИ-303 в количестве 1—5 г/л. После полирования с применением полировальных паст, детали обезжиривают струйным методом.

Последовательность обработки следующая: 1) обезжиривание струей в растворе следующего состава (г/л):

Na_2CO_3	40—30
NaOH	40—30

Режим обезжиривания: t = 60÷70 °С; τ = 2,5 мин;

2) промывка в горячей воде (окунанием); t = 60÷80 °С; τ = 1 мин;

3) промывка в холодной воде (струйная); τ = 1 мин;

13. Продолжительность удаления жировых загрязнений при оптимальной концентрации фосфатов (15 г/л)

Фосфат	Продолжительность удаления смазок, с				
	Пальмовое масло	ПКС	СТП	Коровье масло	ЭМУЭ-ЭОБ
Na_3HPO_4	20	35	20	80	25
Na_2PO_4	25	30	15	60	20
$Na_4P_2O_7$	10	20	10	35	5
$Na_5P_3O_{10}$	15	25	10	45	5

4) пассивирование в растворе состава (г/л):

$NaNO_2$	4—
Na_2CO_3	1—2

Режим пассивирования: t = 60÷70 °С; τ = 1 мин.

Для обезжиривания стальных деталей струйным методом в автомобилестроении применяют раствор следующего состава (г/л):

NaOH	5—7
$Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$	3—7
глюконат натрия	0,5—1,5
трилон Б (нейтрализованный NaOH)	1—3
авироль ОГ	0,1—0,2

Режим обезжиривания: t = 60÷65 °С; τ = 5 мин.

Для омедненных полированных деталей применяют раствор следующего состава (г/л):

Na_2CO_3	3—5
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	3—5

Режим обезжиривания: t = 50÷60 °С; τ = 4 мин.

После струйной очистки для химического обезжиривания наряду с названными растворами применяются также следующие составы (г/л):

по стали	
NaOH	20—25
$Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$	20—25
трилон Б	3—4

Режим обезжиривания: t = 80÷90 °С; τ = 4÷5 мин; по меди,

Na_3PO_4	25—30

Режим обезжиривания: t = 70÷75 °С; τ = 4÷5 мин.

Интенсивное перемешивание растворов сжатым воздухом, предварительно очищенным от примеси масла, интенсифицирует процесс и улучшает качество очистки поверхности деталей.

Лучшим пеногасителем при обезжиривании в условиях перемешивания, циркуляции и барботажа является силоксановая жидкость А-154 в количестве 0,05—0,5 г/л. Кроме А-154, в качестве пеногасителя можно рекомендовать ЭАП-40. Пеногасящая способность силоксанов, выпускаемых промышленностью, увеличивается в такой последовательности: ПМС-1000А, ПМС-200А, КАВ-1, ЭАП-40, А-154.

В качестве заменителей органических растворителей при обезжиривании все чаще применяют моющие препараты: щелочные пасты МЛ-51, МЛ-52, МС-5, МС-6, МС-8, лабомид-101, лабомид-203, деталин, триалон и синтетические — ТМС-31, ТМС-70, вертолин-74, аполир-К, импульс-К.

Для удаления полировальных паст с деталей из различных металлов, кроме алюминия, рекомендуется использовать раствор, содержащий 60—80 г/л ТМС-31 или ТМС-70. Режим обезжиривания: t = 60÷80 °С; τ = 5÷20 мин.

Смазочно-охлаждающие жидкости хорошо удаляются с поверхности деталей из различных металлов в растворе, содержащем 15—35 г/л МЛ-51 или МЛ-52. Режим обезжиривания: t = 60÷80 °С; τ = 5—20 мин.

Иногда при обработке стальных деталей, поверхность которых незначительно загрязнена, перед нанесением защитных покрытий экономически целесообразно применять растворы, предназначенные для одновременного обезжиривания и травления.

Составы растворов для одновременного обезжиривания и травления стали приведены в табл. 14.

Минеральные масла и смазки плохо удаляются при нормальной температуре. Повышение температуры интенсифицирует процесс удаления жиров, но одновременно ускоряет процесс травления. При наличии на металле жировой пленки и окалины травление может происходить неравномерно, что скажется на внешнем виде поверхности металла. Повышение температуры интенсифицирует этот процесс. В растворе № 1 температуру можно повысить до 70—80 °С, в растворах № 2, 3, 4 — до 60 °С, в растворе № 5 обработку можно вести при 20—30 °С. Продолжительность обработки не должна быть слишком большой, чтобы не происходило наводороживания металла. В растворах № 2, 3 хорошо удаляются с поверхности металла штамповочные и консервационные смазки, минеральные масла. В растворе № 6 обрабатывают алюминиевые детали перед анодированием при температуре 50—70 °С в течение до 180 с.

Эмульсионное обезжиривание применяют для удаления с поверхности металла не только жировых загрязнений, но и каких-либо твердых частиц и веществ, нерастворимых в органических растворителях, например, водомасляных эмульсий, применяемых обычно при обработке металлов резанием, штамповке, прокатке и других видах обработки деталей в машиностроении.

В табл. 15 приведены составы растворов для эмульсионного обезжиривания.

При использовании состава раствора № 1 для струйной обработки деталей концентрация ПАВ может быть снижена в 3—5 раз, а максимальное содержание трихлорэтилена не должно превышать 10 %. Обработку ведут при 20—35 °С и давлении струи 0,1—0,15 МПа. Состав раствора № 2 разводят водой в соотношении 1 : 10—1 : 200. После обработки в этом растворе детали промывают горячей водой.

14. Составы растворов (г/л) для одновременного обезжиривания и травления

Компоненты раствора	№ раствора					
	1	2	3	4	5	6
H_3PO_4	—	200—220	200—220	—	150—200	—
H_2SO_4	180—200	100—120	—	200—220	—	—
HCl	—	—	—	—	150—180	—
NaOH	—	—	—	—	—	10—30
Na_3PO_4	—	—	—	—	—	40—50
NaF	—	—	—	—	—	40—50
NaCl	100—120	—	—	—	—	—
Na_2SiO_3	—	—	—	—	—	4—6
Уротропин	4—5	—	—	—	30—40	—
Синтанол ДС-10	—	10—12	10—12	—	—	—
Препарат ОП-7	16—18	—	—	4—6	—	—
KJ	0,5—0,5	—	—	—	—	—
Тиомочевина	—	—	—	5—7	—	—
Уайт-спирит	—	—	—	20—25	—	—
Сульфонол НП-3	—	—	—	—	10—15	—

15. Составы растворов (мас. доля, %) для эмульсионного обезжиривания

Компоненты раствора	№ раствора			
	1	2	3	4
ДС-РАС натриевый	1,5—2,0	—	—	—
Препарат ОП-10	0,75—1,0	—	17	30
Трихлорэтилен	2—3	—	46	—
Na_3PO_4	0,5	—	—	—
Триэтаноламин	0,2—0,3	4	—	—
Карболовое масло	—	—	19	54
Керосин	—	88	—	0,6
Кислота олеиновая	—	7	—	0,6
Сульфонит	—	—	5	6
$Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$	—	—	—	0,5
Вода	—	—	4	8

При струйном эмульсионном обезжиривании продолжительность обработки составляет 0,5—5 мин; температура раствора 60—65 °С, давление струи 0,15 МПа.

Состав раствора № 4 разбавляют водой в соотношении 1 : 1—1 : 2, температура раствора 80—90 °С. После эмульсионной обработки детали промывают горячей водой.

Обезжиривание мелких деталей осуществляют в химических моющих средствах с применением виброконтейнеров, барабанных или шнековых устройств или с использованием ультразвуковых колебаний.

Применение ультразвуковой очистки ускоряет процесс обезжиривания в несколько раз, причем концентрация компонентов растворов химического обезжиривания может быть снижена в 3—5 раз. Некоторые составы растворов приведены в табл. 16.

16. Составы растворов (г/л) для химического обезжиривания и ультразвуковом поле

Компоненты раствора	№ раствора				
	1	2	3	4	5
NaOH	5—10	—	25—30	—	—
Na_2CO_3	15—25	4—6	—	—	3—5
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	40—60	6—8	—	30—40	3—5
$Na_2O \cdot SiO_2$	—	10—12	20—25	—	—
Синтанол ДС-10	—	—	—	1—3	1—3
NaNO$_2$	—	—	10—12	—	—
$K_2Cr_2O_7$	—	—	—	—	0,5—0,8

Наиболее часто применяют следующий режим ультразвуковой очистки: частота 20—40 кГц, удельная мощность 1—3 Вт/см². Для обработки сложных мелких деталей, имеющих небольшие узкие зазоры, щели, отверстия, частоту повышают до 200—500 кГц.

В растворе № 1 можно обрабатывать детали из черных и цветных металлов; в растворе № 2 обрабатывают медь, цинк, алюминий и некоторые сплавы этих металлов; раствор № 3 рекомендуется для обезжиривания стальных деталей; растворы № 4 и 5 — для деталей из меди и ее сплавов.

Травление. Его проводят с целью удаления с поверхности деталей окалины, ржавчины или окисных пленок, образовавшихся под влиянием окружающей среды, механической, термической, химической обработки. Травлению подвергают детали, прошедшие процесс обезжиривания.

Процесс травления черных металлов проводят в основном в растворах минеральных кислот HCl, H_2SO_4 или их смесей. Установлено, что HCl снимает окислы с поверхности преимущественно за счет их растворения, в то время как H_2SO_4 за счет подтравливания металла и механического удаления разрыхленного слоя окислов выделяющимся водородом. В 10 %-ной H_2SO_4 железо растворяется в 70 раз быстрее окислов, тогда как в 10 %-ной HCl только в 10 раз. Скорость растворения в HCl преимущественно возрастает с увеличением ее концентрации (табл. 17).

Скорость травления в H_2SO_4 в основном зависит от температуры. Так, например, скорость травления стали в 3 %-ном растворе при 80 °С в 10 раз больше, чем в 8 %-ном растворе при 20 °С. Повышение концентрации H_2SO_4 в растворе до 25 % приводит к увеличению скорости растворения.

17. Растворимость Fe, FeO и Fe_2O_3 в HCl

Концентрация HCl, %	Растворимость, г/м. на 100 г вещества		
	Fe	Fe_2O_3	FeO
1	20,8	0,112	0,48
2	22,7	0,17	0,63
3	31,6	0,31	0,76
5	40,7	0,71	0,88
7	50,1	1,6	1,8
10	72	—	—
14	109,6	—	—
18	191,0	38,6	79,7
21	356,0	43,8	89,0

При одинаковой температуре травления в HCl происходит меньшее наводороживание стали, чем в H_2SO_4.

С целью уменьшения травления чистого металла и преимущественного удаления окисного слоя, а также уменьшения вплоть до исключения наводороживания в растворы травителей вводят ингибиторы. Для HCl — ингибиторы ПБ-5, БА-6, ПКУ, КПП, И-1-А, И-1-В, И-1-Е, катапин и др., для H_2SO_4 — БА-6, уротропин, катапин ЧМ и др. Ингибиторами могут служить также NaCl, KJ, $FeSO_4$. Наибольшей степенью защиты от перетравления обладают ингибиторы ПКУ М и катапины: 98—99,1 % в растворах H_2SO_4 и HCl при 80—120 °С; БА-6 — 98 % в HCl; И-1-А и И-1-В — 94—96 % в растворах H_2SO_4 и HCl при 80—100 °С.

Максимальная степень защиты поверхности стали при применении ингибитора ЧМ в H_2SO_4 составляет 48 %, а максимально допустимая температура 60 °С.

Степень защиты значительно определяет и степень наводороживания стали, так как водород выделяется лишь в случае травления самого металла, что резко подавляется действиями ингибиторов.

Составы травильных растворов, рекомендованных ГОСТ 9.047—75 для травления углеродистой стали и чугуна, приведены в табл. 18.

В растворах № 1 рекомендуется травить детали как из стали, так и из чугуна. В растворе № 2 можно заменять HCl на эквивалентное количество NaCl, что уменьшает наводороживание стали вследствие уменьшения травления чистого металла. Бесщламное травление стали и ковара, обусловленное химическим растворением окислов в HCl, производят в растворе № 3.

В случае травления ответственных стальных деталей рекомендуются растворы № 4, 5, а для аналогичных деталей, имеющих одновременно поверхности с окалиной и без нее, лучше использовать раствор № 6. Для углеродистых термообработанных сталей предназначен раствор № 7. Чугунные отливки рекомендуют травить в ортофосфорной кислоте (раствор № 8).

Полученную в результате термообработки пружинящих деталей плотную окалину рекомендуют вначале разрыхлить в растворе 9, а затем травить в растворах № 1 и 2.

Наряду с перечисленными составами растворов для удаления толстой окалины со стали используют раствор, содержащий (г/л):

HCl	150—200
ингибитор БА-6	5—8

Если детали имеют незначительный слой окалины, можно проводить травление в растворе, содержащем (г/л):

H_2SO_4	80—100
NaCl	150—200
катапин	3—5

или в растворе, содержащем (г/л):

H_2SO_4	80—100
ингибитор БА-6	10—15

По сравнению с сернокислыми и солянокислыми растворами менее агрессивными являются растворы H_3PO_4. Образуя на чистом металле фосфаты железа, они не требуют ингибиторов коррозии, так как перетравления металла почти не наблюдается.

Удаление окисных пленок с поверхности деталей рекомендуют проводить при t = 80—90 °С в растворе, содержащем (г/л):

CrO_3	200
H_3PO_4	50

Необходимо иметь в виду, что после травления в растворах, содержащих

18. Составы растворов (г/л) и режимы травления углеродистых сталей и чугунов

Компоненты раствора и режим	№ раствора							
	1	2	3	4	5	6	8	9
H_2SO_4	150—250	175—200	150—350	50—60	200—250	100—200	15—20	400—600
HCl	—	80—100	—	180—200	—	—	35—40	100—200
H_3PO_4	—	—	—	—	—	—	120—160	—
$K_2Cr_2O_7$	—	—	40—50	—	8—7	0,8—1,0	—	—
Катионит	—	—	—	—	—	8—10	—	—
Na_2CO_3	3—5	40—50	—	—	—	—	—	—
NaOH	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	—	—	—	—	—
t, °C	40—80	40—50	15—45	80—90	15—30	80—80	60—70	60—70
τ, мин	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30	100—290	135—145	135—145

Примечание. Продолжительность обработки устанавливают в зависимости от характера и толщины слоя окалины.

19. Составы растворов (г/л) и режимы травления коррозионно-стойких сталей

Компоненты раствора и режим	№ раствора							
	1	2	3	4	5	6	8	9
H_2SO_4	400—450	50—150	220—240	350—400	80—110	180—200	350—450	220—250
HCl	250—300	15—50	20—25	15—25	70—200	—	70—80	—
HNO_3	—	—	20—25	—	15—50	20—25	70—90	—
HF	—	—	20—25	—	—	20—30	—	15—20
NaF	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	—	1,0—1,6	—	—	—
$K_2Cr_2O_7$	3—5	—	—	—	—	—	—	—
Уротропин	—	—	—	—	—	—	—	—
Сульфанол	—	—	—	—	—	—	—	—
t, °C	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30	40—45	40—45
τ, мин	15—30	До 60	До 60	15—20	10—60	10—60	1—2	До 15

H_2PO_4, перед нанесением гальванопокрытий следует проводить активирование поверхности деталей с целью удаления фосфатного слоя.

Для удаления остатков песка и шлаков с чугунных и стальных отливок, а также для травления кремнистых сталей и чугунов применяют растворы HF или ее смеси с другими кислотами. Травление в HF отличается малой растворимостью Fe и легким растворением SiO_2 с образованием H_2SiF_6. Его проводят в 3—4 %-ном растворе HF при 15—25 °С. При наличии большого количества окалины целесообразно добавить к указанному раствору 10—15 % H_2SO_4.

Химическое травление легированных сталей вследствие их высокой химической стойкости требует применения смесей кислот, характеризующихся большей активностью. Характерно, что почти во все растворы для травления хромоникелевой стали входит HNO_3 и $NaNO_3$. В табл. 19 приведены наиболее часто применяемые составы растворов для травления коррозионно-стойких сталей.

Для травления окалины с поверхности хромоникелевых и хромоникелево-молибденовых марок стали рекомендуются составы растворов № 1—6. Детали, изготовленные из хромистых сталей, травят в растворах № 7—9, причем обработку в растворах № 7 и 8 проводят последовательно без промежуточной промывки.

При травлении меди и ее сплавов с поверхности удаляются Cu_2O и CuO — составляющие слоя окалины.

Наиболее широко применяемые составы для травления меди и ее сплавов приведены в табл. 20.

Раствор № 1 широко применяется для удаления окалины с меди и ее сплавов после термообработки или длительного хранения. Сплавы нейзильбер и монель-металл травят при 80 °С в течение 10—12 ч, а при наличии плотной окалины добавляют к раствору 70—85 г/л HNO_3.

Для матового травления неответственных деталей применяют последовательно без промежуточной промывки растворы № 2, 3, а для ответственных деталей — также последовательно

20. Составы растворов и режимы травления меди и ее сплавов

Компоненты раствора и режим	№ раствора				
	1	2	3	4	5
H_2SO_4	150—250	—	900	—	800
HNO_3	—	—	—	—	100—110
HCl	—	—	—	—	2—5
H_3PO_4	—	—	—	1600—1700	—
CrO_3	—	—	—	—	—
NaOH	—	600—800	—	—	—
$NaNO_3$ (NH_4NO_3)	—	—	—	—	—
NaCl	—	—	—	—	—
t, °C	50—60	15—30	15—30	15—30	15—30
τ, с	До удаления окислов	10—30	10—30	10—30	5—10

Компоненты раствора и режим	№ раствора				
	6	7	8	9	10
H_2SO_4	—	—	30—40	900	1100
HNO_3	—	—	—	700	—
HCl	—	1200	—	—	—
H_3PO_4	—	—	—	—	—
CrO_3	—	—	50—100	—	—
NaOH	400—600	—	—	—	260—290
$NaNO_3$ (NH_4NO_3)	160—200	—	—	—	—
NaCl	—	—	—	5—10	—
t, °C	135—145	15—30	15—30	15—30	15—30
τ, с	20—40 мин	30—60	5—10	до 10	до 10

растворы № 2, 4: для пружин, тонкостенных и резьбовых деталей — раствор № 5.

Блестящее травление термообработанных бронз, кроме марки БрОЦС или БрКМЦ, осуществляют последовательно с промежуточной промывкой в растворах № 6, 7 и 8.

Растворы № 9 и 10 рекомендуются для блестящего травления меди и ее сплавов, причем в растворе № 9 следует обрабатывать дважды с промежуточной промывкой.

Детали из бериллиевой бронзы лучше травить при $t = 95—98$ °С в растворе, содержащем (г/л):

HCl	250
H_2SO_4	380

с последующим осветлением в растворе, содержащем (г/л).

CrO_3	250—300
HNO_3	170—220
H_2SO_4	15—20

Алюминий и его сплавы из-за химической активности всегда покрыты пленкой $Al(OH)_3$. Алюминий легко растворяется как в минеральных кислотах (за исключением HNO_3), так и в щелочах, особенно при нагревании.

Травление алюминия осуществляют с целью придания поверхности деталей матовости или блеска, а также для удаления толстой окисной пленки перед гальванопокрытиями в составах, приведенных в табл. 21. Наиболее широко применяется для травления алюминия и его сплавов раствор № 1. После травления детали подвергают процессу нейтрализации и осветления в 15—20 % ном растворе HNO_3 при 15—25 °С.

Силумины травят в растворе № 2. Состав раствора № 3 применяют для травления сварных деталей с негерметичным швом.

Матирование деталей из алюминиевых сплавов АД1, АМц, АМг2 перед металлированием или анодированием в H_2SO_4 осуществляют в растворах № 4, 5.

Травление деталей, имеющих точные размеры, рекомендуется вести в растворах № 6, 7.

Хорошо зарекомендовал себя способ травления в растворе № 8 перед химическим никелированием.

При необходимости получения блестящей травленой поверхности процесс ведут в смеси кислот (раствор № 9) с добавлением указанных в таблице соединений в нужном количестве.

Для глубокого травления титана и его сплавов используют обычно состав (г/л):

H_2SO_4	100—200
HF или ее соли	40—10

Перед пирофосфатным меднением детали травят в растворе, содержащем (мл).

HF	10
H_2SO_4	15
H_2O	95

Режим травления: $t = 15 \pm 2$ °С; $\tau = 30 \pm 5$ с.

Перед никелированием детали травят в крепкой HCl в течение 1 ч при нормальной температуре или в растворе, содержащем (г/л).

H_2SO_4	960—950
NaCl	30—40

Режим травления: $t = 70 \pm 80$ °С; $\tau = 1 \pm 20$ мин.

Активация. Эта обязательная операция предназначена для удаления гончайших окисных пленок с поверхности деталей. Ее проводят между процессами обезжиривания и нанесения металлопокрытий. Лучше, когда в процессе активации исключается промежуточная промывка. В этом случае необходимо, чтобы в состав ванны активации входили компоненты, перенос которых в ванну для осаждения металлического покрытия не приводит к ухудшению процесса нанесения металлов, например, хромовая промывка (активация) перед хромированием.

Для активации различных металлов предложено много возможных вариантов составов растворов и режимов (табл. 22).

Детали из углеродистой и хромоникелевой стали рекомендуется активировать в растворах № 1—3. Для деталей, прошедших цементацию и изготовленных из рессорно-пружинной стали, рекомендуется активация в растворе № 4, причем через сутки после добавления уротропина.

Детали из цинкового сплава активируют в составе № 5. Медь, медные сплавы и медные покрытия перед серебрением и золочением в цианистых электролитах активируют в растворе № 7, а перед другими процессами нане-

21. Составы растворов (г/л) и режимы травления алюминия и его сплавов

Компоненты растворов и режим	№ раствора										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NaOH	50—150	—	—	125—150	125—150	60	—	—	—	—	—
HF	—	120—140	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	—	—	—	25—35	До насыщения	—	—	—	—	—	—
$K_2Cr_2O_7$	—	—	—	—	20—25	—	—	—	—	—	—
H_3PO_4	—	—	80—100	—	—	—	30—35	—	—	60 %	—
K_2SiF_6	—	—	4—6	—	—	—	—	—	—	—	—
HNO_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20 %	—
H_2SO_4	—	660—680	—	—	—	—	—	—	1400—1550	—	—
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CrO_3	—	—	—	—	—	—	—	—	15—40	—	5
Агар-агар	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	—	—	—	—	10	—	20—25	—	—	—	2
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
t, °С	45—80	15—30	15—30	50—60	70—75	60—70	80—100	—	50—70	15—30	
τ, мин	До 1,5	До 3,0	До 10	0,5—1,0	1—2	До 2	10	—	0,5—2	До 3,0	

22. Составы растворов (г/л) и режимы для химической активации

Компоненты раствора и режим	№ раствор				
	1	2	3	4	5
H_2SO_4	50—100	—	25—50	—	30—80
HCl	—	50—100	25—50	50—100	—
KCN	—	—	—	—	—
Уротропин	—	—	—	40—50	—
CrO_3	—	—	—	—	—
NaOH	—	—	—	—	—
$Na_2PO_4 \cdot 12H_2O$	—	—	—	—	—
Na_2SiO_3	—	—	—	—	—
t, °C	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30
τ, с	15—60	15—45	5—16	15—60	10—15

Компоненты раствора и режим	№ раствор				
	6	7	8	9	10
H_2SO_4	5—15	—	—	240—260	—
HCl	—	—	—	—	—
KCN	—	30—50	—	—	—
Уротропин	—	—	—	—	—
CrO_3	—	—	50—100	—	—
NaOH	—	—	—	—	—
$Na_2PO_4 \cdot 12H_2O$	—	—	—	—	10—20
Na_2SiO_3	—	—	—	—	30—50
					5—10
t, °C	15—30	15—30	15—50	60—80	50—60
τ, с	5—15	5—15	15—60	2—3 мин	10—30

сения — в растворах № 1—3, причем время можно увеличить.

Никель, его сплавы и никелевые покрытия следует активировать в растворе № 1. При нанесении многослойных покрытий никелевые покрытия перед хромированием активируют в растворе № 8.

После обезводороживания цинковых и кадмиевых покрытий перед хроматированием их рекомендуется активировать в растворе № 6.

Ответственные детали из алюминия и его сплавов перед анодным оксидированием и химическим оксидированием активируют в растворах № 9, 10.

Химическое полирование. Составы растворов и режимы химического полирования различных металлов приведены в табл. 23 и 24. У казанные в таблицах растворы оказывают сглаживающее действие, в особенности для меди и ее сплавов и алюминия.

Раствор № 7 лучше применять для меди и латуни, раствор № 8 хорошо полирует никелсодержащие медные сплавы, раствор № 9 используют для полирования как меди, так сплавов, в том числе бериллиевой бронзы.

Из растворов, рекомендуемых в табл. 23, растворы № 1, 2 лучше применять для высокочистого алюминия и сплавов марок до АМг0,5; раствор № 3 — для сплавов марок АМг; растворы № 4, 5 — для алюминия и деформируемых сплавов марок АД1, АМг, АМц.

Состав раствора № 10 пригоден для химического полирования как циркония, так и титана.

23. Составы растворов (г/л) и режимы химического полирования стали, меди и ее сплавов, никеля

Компоненты раствора и режим	№ раствора										
	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Углеродистая сталь		Коррозионно-стойкая сталь			Медь и ее сплавы				Никель
H_3PO_4	—	1,7	—	—	—	180—500	935—950	—	1300—1400	170
H_2SO_4	0,015%	—	34	52	—	—	—	—	—	180
HNO_3	—	—	4,5	0,5	—	40—150	280—290	20	—	420
HCl	—	—	6,5	24,3	—	60—130	—	0,5	—	—
H_3BO_3	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2CrO_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH_3COOH (ледяная)	—	2,5%	—	—	—	—	280—260	25	460—500	500
KNO₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2O_2 (30%-ный раствор)	1,3%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CrO_3	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
$Na_2O \cdot SiO_2$	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
$KMnO_4$	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	—	—	—	—	—	2—15	—	—	—	—
$K_4[Fe(CN)_6]$	—	—	—	—	—	5—20	—	—	—	—
ОП-7	—	—	—	20—25	—	—	—	—	—	—
Краситель кислотный оранжевый	—	—	—	—	6,7	—	—	—	—	—
$TiCl_4$	—	—	54	—	17	—	—	—	—	—
Вода	Остальное									
t, °C	18	100—105	70—75	65—75	75	70—75	15—30	90	90—100	80—90
τ, мин	30—90	2—5	1—20	1—10	2—5	5—10	1—6	До 5	0,5—2	До 2

* Состав дан в массовых долях, %.

24. Составы растворов (г/л) и режимы химического полирования алюминия, цинка, кадмия, титана, циркония

Компоненты растворов и режим	№ раствора										
	1	2	3	4	5*	6	7	8	9	10	11
	Алюминий и его сплавы					Цинк, кадмий		Титан			Цирконий
H_3PO_4	1300—1400	1310	1500—1600	810—860	87,5	—	—	—	—	—	—
HNO_3	110—150	85	60—80	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2SO_4	200—250	290	—	—	—	2	—	280	400	—	370
CH_3COOH	—	—	—	—	9	—	—	360	—	—	—
H_2SiF_6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	240
HF	—	—	—	—	—	—	—	113	70	—	—
$H_2C_2O_4$	—	—	—	45—55	—	—	—	—	—	—	—
H_3BO_3	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$NH_4F \cdot HF$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
$CuNO_3$	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Мочевина	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Карбоксиметилцеллюлоза	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CrO_3	—	—	—	—	—	100	—	300	—	—	—
Вода	—	—	—	—	3,5	Остальное	Остальное	Остальное	—	—	Остальное
t, °C	100—110	65—70	30—80	100—110	15—30	15—25	15—30	60—70	45—50	20—35	
τ, мин	2—4	до 2	до 1,0	1—5	2—10	до 2	до 2	до 2	до 2	до 2	

* Состав дан в массовых долях, %.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Электрохимическое обезжиривание. При электрохимическом обезжиривании, так же как и при химическом, используются водные растворы, содержащие едкие щелочи, соду, фосфаты, силикаты натрия и другие компоненты, но в меньшем количестве. При выборе состава электролита следует учитывать его электропроводимость, эмульгирующую и смачивающую способность, а также воздействие на материал катода.

Чем выше электропроводимость электролита, чем большее количество электрического тока можно пропустить через него в единицу времени и, следовательно, применить большую плотность тока при том же направлении. Электропроводимость растворов солей уменьшается в ряду: едкий натр, силикат натрия, сода, фосфаты. Эмульгирующая и смачивающая способность возрастает в ряду: едкий натр, сода, фосфаты, силикаты.

При электрохимическом обезжиривании либо применяют в малом количестве ПАВ с малой склонностью к пенообразованию, либо их не применяют совсем. Образование большого количества пены может привести к взрыву при возникновении искры в случае накопления в пене горючего газа. Во избежание этого применяют пногасители: А-154, ПМС-200А и др.

Электрохимическое обезжиривание, несмотря на высокую эффективность, применяют, в основном для очистки поверхности металла от небольшого слоя жира. Если поверхность деталей имеет значительные жировые загрязнения, ее предварительно обезжиривают химическим методом.

Процесс электрохимического обезжиривания можно вести и на катоде, и на аноде. При одинаковом количестве тока, проходящем через электролит, из катоде выделяется в 2 раза больше газа, чем на аноде. Следовательно, катодное обезжиривание более эффективно.

Вследствие наводороживания деталей при катодном обезжиривании часто обезжиривание проводят сначала на катоде, а затем на аноде, либо только на аноде.

При реверсивном способе ведения процесса очистки время анодной обработки составляет обычно 1/5—1/15 времени катодной обработки.

Рабочее напряжение на ванне должно быть более 2,5—3 В (напряжение разложения воды в ваннах обезжиривания); обычно применяют выпрямители с напряжением 6—12 В. Расстояние между электродами в целях экономии электроэнергии делают минимальным, и обычно оно составляет 0,05—0,15 м. В качестве второго электрода можно применять: при анодном обезжиривании — сталь (катод), при катодном и реверсивном обезжиривании — коррозионно-стойкую сталь, никелированную углеродистую сталь или предпочтительнее никелевые пластины.

Имеются также рекомендации по применению переменного тока для обезжиривания, что исключает наводороживание.

Рекомендуемые составы электролитов и режимы обезжиривания приведены в табл. 25.

Электролиты № 1, 2 и 5 рекомендуется применять для обезжиривания стальных деталей на подвесках, а электролит № 6 — в барабанах. Обезжиривание при переменном токе проводится в составе № 4.

При обезжиривании деталей из медных и цинковых сплавов используют электролит № 2, причем для медных сплавов обычно добавляют в состав $NaCN$, который не только улучшает обезжиривающее свойство электролита, но и активирует поверхность меди.

Обезжиривание стальных оцинкованных деталей проводят сначала на катоде в растворе № 7, а затем на аноде в электролите № 8.

Электрохимическое травление. Электрохимический способ травления металлов значительно ускоряет процесс очистки как за счет обильно выделяющегося на деталях газа, так и в результате химического и электрохимического растворения окислов и металла.

При подготовке поверхности перед нанесением гальванических покрытий наиболее широко применяют способы анодного травления (табл. 26).

Для удаления окалины и окислов с поверхности углеродистой стали применяют составы электролитов № 1—6. Время травления и температуру увеличивают при удалении толстого слоя окалины. Электролиты № 7,8 применяют для травления легированных

25. Составы электролитов (г/л) и режимы электрохимического обезжиривания

Компоненты электролита и режим	№ электролита 1	2	3	4	5	6	7	8
NaOH	20—40	5—10	8—22	30	45—55	60—70	10—15	10—15
Na_2CO_3	20—40	20—40	8—12	25—30	15—25	10—20	20—30	20—30
Na_3PO_4	20—40	5—15	25—50	50	10—25	5—10	25—30	25—30
Na_2SiO_3	5—10	—	—	—	10—20	—	10—15	—
$Na_3P_3O_{10} \cdot 10H_2O$	—	—	—	2	0,1—0,2	—	—	—
Анионактивное ДС-10	—	—	0,1—0,3	—	—	0,1—мл/л	—	—
Сульфонол НП-3	—	—	—	—	—	4—6	—	—
Триэтаноламин Б	—	—	—	—	—	—	—	5—10
t, °C	60—80	60—80	60—70	60—70	75—85	35—40	65—70	40—50
i_K, А/дм²	2—10	2—10	1—2	10	$i_K = i_a$ 1—3	1—5	2—5	2—3
τ_K, мин	3—10	3—10	0,5	10	4	3,5	4	1—2
τ_a, мин	1—3	1—3	—	—	1—2	—	—	—

26. Составы электролитов (г/л) и режимы анодного травления сталей

Компоненты электролита и режим	№ электролита 1	2	3	4	5	6	7	8	9	1
H_2SO_4	200—250	200—250	175—250	8—10	10—20	35—40	80—100	150—300	300	640
HCl	—	—	—	—	—	45—55	—	—	—	970
H_3PO_4	—	—	—	140—150	200—250	—	—	—	0,3—0,3	—
$K_2Cr_2O_7$	—	2	—	40—50	40—50	—	—	—	—	—
$FeSO_4$	—	100—20	30—35	—	—	—	—	—	—	5—10
$FeCl_3 \cdot 4H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Триэтаноламин	—	25—20	—	—	—	—	—	—	—	—
t, °C	15—35	15—50	15—60	15—35	15—35	30—40	15—35	15—35	65—70	70—80
i_a, А/дм²	5—10	5—10	5—10	5—10	5—10	5—10	5—10	5—10	2—5	0,5—10
τ_a, мин	5—30	5—20	5—30	5—30	5—30	5—10	5—20	5—20	1—5	1—5

27. Составы электролитов (г/л) и режимы катодного травления стали

Компоненты электролита и режим	№ электролита 1	2	3	4
H_2SO_4	55—75	50—70	50—60	100—200
HCl	35—40	30—40	25—30	—
NaCl	5—10	25—35	—	—
Температура, °C	60—70	15—25	60—80	30—40
Плотность тока, А/дм²	7—10	5—10	9—10	10—15
Продолжительность, мин	10—25	20—30	5—10	1—6

сталей. Электролит № 9 используют для травления как кремнистых, так и легированных сталей. Очистку поверхности деталей сложной конфигурации из сталей 20Х, ШХ15 и из углеродистых сталей после травления в HCl осуществляют в электролите № 10.

Анодное травление желательно вести при высоких плотностях тока, так как при низких происходит неравномерное травление и на поверхности остается травильный шлам.

Катодное травление вследствие наводороживания применяют реже. Его используют в том случае, когда необходимо значительно сократить непроизводительные потери металла и расход кислоты.

Выделяющийся атомарный водород частично восстанавливает окислы металла, а газообразный разрыхляет и отрывает пленку окислов. При катодном травлении не происходит недотравливания поверхности.

Для устранения неравномерности травления окислов и уменьшения наводороживания в травильный раствор вводят небольшое количество солей олова или свинца, а в качестве анодов используют пластины из кремнистого чугуна и пластины из олова или свинца. Олово или свинец осаждаются на участках поверхности, очищенных от окалины, и вследствие высокого перенапряжения на них выделяется значительно меньшее количество водорода. Для катодного травления известно несколько составов (табл. 27). После травления в растворе № 4 для полного удаления окалины поверхность обрабатывают на аноде в 40—50 %-ной H_2SO_4 при той же температуре.

Детали сложной формы рекомендуют также травить для удаления ржавчины в щелочно-цианистом электролите следующего состава (г/л):

NaOH	30—100
NaCN	20—50
NaCl	10

Режим травления $i_a = 5 \div 10$ А/дм², $t = 40 \div 45$ °C, $\tau_K = 45 \div 50$ с, $\tau_a = 10 \div 15$ с.

Травление сталей с применением переменного тока не получило широ-

28. Составы электролитов (г/л) и режимы активации металлов

Компоненты электролитов и режим	№ электролита 1	2	3	4	5	6
H_2SO_4	100—120	700—800	—	50	—	—
HCl	—	—	150—200	—	40	—
$K_2Cr_2O_7$	—	20—30	—	—	—	—
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	—	—	—	—	80	—
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	—	—	—	250	—	—
KCN	—	—	—	—	—	30—40
K_2CO_3	—	—	—	—	—	20—30
i_a, А/дм²	10—15	10—15	—	—	—	3—5
i_K, А/дм²	—	—	1—2	8—10	5—10	—
t, °C	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30	15—25
τ, мин	1—2	До бурного выделения водорода	1—2	0,3—0,5	0,3—0,5	0,5—1,0

кого распространения из-за малой эффективности процесса. Переменный ток от источника с номинальным напряжением 36 В используют для декоративного матирования алюминия марок АД1, АД, АД0, АЛ00 (снежное травление) в 1—2 %-ном растворе HCl при температуре 13—18 °С в течение 20—60 мин.

Электрохимическая активация. Активацию поверхности деталей перед осаждением проводят как на аноде, так и на катоде в различных составах электролитов (табл. 28).

Для активации деталей из углеродистой стали можно использовать растворы № 1, 2. Перед пирофосфатным меднением детали из углеродистой стали активируют в растворе № 4 с одновременным осаждением на поверхности тонкого слоя никеля. Детали из хромоникелевых сталей типа 1Х18Н9Т перед серебрением из роданистожелезистосинеродистого электролита вначале химически активируют в течение 20—30 мин в растворе, содержащем (г/л):

HNO_3	100
KHF_2	30

с последующей катодной активацией в составе № 5.

Состав электролита № 6 используют для деталей из меди и ее сплавов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ

Электрохимическое полирование черных металлов. Для электрохимического полирования сталей в основном используют электролиты, представляющие смесь H_3PO_4 и H_2SO_4 с добавками CrO_3 ангидрида или некоторых органических соединений.

При анодной обработке стали в смесях H_2SO_4 и H_3PO_4 кислот происходит осветление и стаивание поверхности. Добавление CrO_3 или некоторых органических соединений приводит к повышению полирующего эффекта. На рис. 4 представлены кривые анодной поляризации стали в фосфорнокислом и фосфорнохромовокислом электролитах. На участке *а* кривой происходит травление металла. Полированию металлов соответствует участок *б* кривой, когда на поверхности анода возможно образование пассивных участков. На участке *в* полирование сопровождается выделением газообразного кислорода, и на поверхности образуются точечные язвы. Температура оказывает существенное влияние на характер кривой и, следовательно, на процесс полирования.

Известны также и другие электролиты для полирования, в частности, на основе $HClO_4$ и CH_3COOH, однако вследствие взрывоопасности они не применяются.

Наиболее распространенные составы электролитов приведены в табл. 29. Для полирования углеродистых сталей применяют растворы № 1—4, для высокоуглеродистых и низколегированных сталей — № 1, 3, 5, а растворы № 2, 6—9 — для полирования коррозионно-стойких сталей.

В качестве катодов для электролитов № 1 и 2 используют свинец или сталь 12Х18Н9Т, для электролита № 3 — алюминий, а для электролитов № 4—9 — сталь 12Х18Н9Т.

Для повышения стойкости к коррозии рекомендуется электрохимически полированные стальные детали выдержать в течение 15—20 мин при 60—70 °С в 10 %-ном растворе NaOH.

Перед нанесением гальванических покрытий для улучшения сцепления его с основой проводят активацию в 3—5 %-ном растворе HCl. Процесс электрохимического полирования характеризуется высокой скоростью сглаживания в первые минуты электролиза, затем она резко снижается (рис. 5). Кривая *1* характеризует процесс полирования поверхности с исходным $Ra = 10$ мкм, а кривая *2* — 2 мкм.

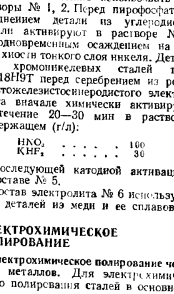


Рис. 4. Кривые анодной поляризации стали в фосфорнокислом (*I*) и фосфорнохромовокислом (*II*) электролитах следующих составов (масс. доли, %):
I — $70H_3PO_4$, $12H_2SO_4$, $8H_2O$; *II* — $78H_3PO_4$, $10H_2SO_4$, $6CrO_3$, $6H_2O$

Электролиты № 1—3, несмотря на универсальность, имеют низкую работоспособность, а электролиты, содержащие ПАВ, отличаются большой скоростью съема (г/дм²) металла и работоспособностью и не требуют промывки (рис. 6).

При составлении электролитов № 1—3 вначале тщательно растворяют CrO_3 в небольшом количестве воды, после чего добавляют H_3PO_4 и H_2SO_4. Затем раствор упаривают при температуре 80—110 °С, доводят до плотности 1,70—1,74 г/см³ и щетка обрабатывают при анодной плотности тока 20—30 А/дм² из расчета 5 А·ч/л.

Электрохимическое полирование сталей с применением переменного тока отличается более рациональным использованием процесса вследствие возможности одновременной обработки деталей из двух (при питании однофазным током) или трех (при питании трехфазным током) штанг. Полирование производят при низком напряжении без применения выпрямителей. Однако качество полирования с применением переменного тока пока уступает качеству поверхности, полученной при анодном полировании.

Электрохимическое полирование цветных металлов. Электрохимическое полирование меди и ее сплавов широко распространено в промышленности. Для их полирования разработано большое количество электролитов, в основном содержащих H_3PO_4 с добавками CrO_3 или некоторых органических соединений. При этом достигается высокий блеск поверхности.

Рекомендуемые для промышленного применения составы электролитов приведены в табл. 30.

Электролиты № 1, 2, 4—6 применяются для полирования меди, а составы № 2—7 — для латуней Л62, Л63, Л69 и бронз; для кремнемарганцовистой бронзы лучше использовать электролит № 3, а для нейзильбера — № 8.

В процессе электрохимического полирования на поверхности образуется тонкая окисная пленка, недостаточная для предохранения полированной поверхности от коррозии. Поэтому детали после полирования кратковременно анодируют, в результате чего коэффициент отражения света уменьшается.

Для повышения стойкости к коррозии рекомендуются электрохимически

Рис. 5. Влияние продолжительности электролиза и шероховатости поверхности стали на скорость стаивания параметра *Ra* в фосфорнотерпохромовокислом электролите

полированные медные сплавы обрабатывать в течение 1—2 мин в растворе, содержащем (г/л):

$K_2Cr_2O_7$	70—100
H_2SO_4	1,5—3

Полирование никелевых сплавов проводят чаще в электролите, содержащем (г/л).

H_2SO_4	100—110

Режим полирования: $i = 20 \pm 10$ А/дм², $t = 20 \pm 10$ °С, напряжение 10—15 В, $\tau = 0,5 \div 2$ мин.

Электрохимическое полирование алюминия. Для электрохимического полирования алюминия и его сплавов используются кислые и щелочные электролиты. Наибольшее применение среди кислых электролитов получили трехкомпонентные фосфорнотерпохромовокислые электролиты. Электрохимическому полированию в борфторнокислых

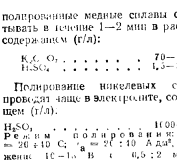


Рис. 6. Работоспособность сернофосфорнокислых электролитов полирования:
1 — с добавкой 7 % CrO_3, *2* — без добавки; *3* — с добавкой 2 % сульфолана и 0,1 г/л неионогенного ПМС-200А

29. Состав электролитов (мас. доля, %) и режимы электрохимического полирования стали

Компоненты электролита и режим	№ электролита								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
H_3PO_4	60—80	40—45	88—90	50	60	65	50	65	9
H_2SO_4	10—20	25—27	—	40	20	15	50	20	45
CrO_3	5—6	4—5	10—12	—	—	—	—	—	—
Вода	Остальное	Остальное	—	10	20	15	—	15	—
ПАВ	—	—	—	1—2 г/л КМЦ	1—1,7 сульфо-уреида	5 триэтанол-амина	40 мл/л молочной кислоты	1—5 г/л сульфонолата, 0,01—0,1 г/л ПМС-200А	0,5—1 г/л катапина БПВ, 4—6 г/л триэта-ноламина
i_a, А/дм²	25—50	35—60	70—90	100—200	100—300	20—60	10—45	100—300	20—50
t, °С	55—80	75—90	60—70	20—30	60—80	50—60	40—60	50—80	60—80
τ, мин	10—15	10—15	2—10	0,5—3	1—5	3—10	3—10	2—5	3—5

30. Составы электролитов (мас. доли, %) и режимы электрохимического полирования меди и ее сплавов

Компоненты электролита и режим	№ электролита							
	1	2	3	4	5	6	7	8
H_3PO_4	70	88—90	91—93	96—97	50—70	99—99,5	70—90	42
H_2SO_4	—	—	5—7	—	—	—	—	—
CrO_3	—	10—12	—	—	—	—	—	—
Глицерин	—	—	—	—	—	—	—	25
Вода	30	—	—	—	—	—	—	9
ПАВ	5—20 г/л ПЭП *, 40—50 г/л маннита	—	2—3 триэтанола-мина	2—2,5 ПЭП *, 0,4—0,6 амилового спирта	30—50 1—2 г/л сульфо-ионата	0,5—1,0 мл/л молочной кислоты	10—30 40—50 мл/л моноэтано-ламина	16 этилен-гликоля, 8 молочной кислоты
i_a, А/дм²	20—80	15—60	15—50	15—50	30—50	15—50	15—50	8
t, °С	20—60	20—40	30—40	20—40	20—30	10—40	20—30	25
τ, мин	2—10	5—10	2—10	2—10	1—5	2—10	2—10	1—5

* ПЭП — полиэтиленполиамин.

31. Составы электролитов (мас. доля, %) и режимы электрохимического полирования алюминия и его сплавов

Компоненты электролита и режим	№ электроли							
	1	2	3		5	6		8
H_3PO_4	40—45	88—90	55	—	—	—	—	—
H_2SO_4	35—40	—	45	—	—	—	—	—
HBF_4	—	—	—	—	1,25—2,5	—	—	—
HF	—	—	—	13	—	—	—	—
CrO_3	5—6	10—12	—	—	—	—	—	—
Na_2CO_4	—	—	—	—	—	15—20	—	20—25
Na_3PO_4	—	—	—	—	—	20—25	15—20	10—12
Сорбит	—	—	—	—	—	6—8	—	—
Триэтаноламин	—	—	4—6 г/л	—	—	—	—	—
Катапин БПВ	—	—	0,5—1,0 г/л	—	—	—	—	—
NaOH	—	—	—	—	—	—	1,5—2,5	—
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—	—	—	—	—	—	4—5	1,5—2,0
Глицерин	—	—	—	52	—	—	—	—
Вода	Остальное	—	—	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное
i_a, А/дм²	15—30	20—150	20—50	20	1,5—6	4—6	20—40	30—50
t, °С	60—80	60—80	60—80	20—25	30	70—90	70—90	80—90
τ, мин	1—10	0,5—15	3—5	10—15	10—15	10—15	10—15	6—8

стороводородном электролите и щелочном электролите подвергают детали после предварительного механического полирования

Основные рецепты электролитов приведены в табл. 31.

Кислые электролиты № 1, 2, 3 и 5 пригодны для полирования большинства марок алюминия. Щелочные электролиты № 6—8 рекомендуется использовать для полирования алюминия марок АД1, АМг0,5, АМц, АД31, АД33 В растворе № 4 рекомендуется полировать алюминиевые сплавы, содержащие до 5 % кремния.

ПРОМЫВКА ДЕТАЛЕЙ

Требование к промывке и применяемой воде. Цель промывки — не только тщательно удалить с поверхности изделий растворы и продукты от предыдущей операции, но и при экономном расходе воды обеспечить их минимальное попадание в сточные воды.

В табл. 32 приведены значения предельно допустимой концентрации (ПДК) основного компонента в воде конечной промывки, установленные ГОСТ 9.047—75.

Наряду с экономным расходом воды важным показателем эффективности промывки является качество воды. Плохое ее качество и плохая система промывки могут оказывать существенное влияние на качество получаемых покрытий. Повышенное содержание кальция и магния может вызвать образование пятен на поверхности покрытия.

По физико-химическим показателям чистую воду нужно оценивать в зависимости от влияния вредных примесей, содержащихся в ней, на режим электролиза, а также на вид и структуру покрытия.

32. ПДК основного компонента в воде после промывки

Наименование компонента или иона электролита (раствора)	Наименование операции или характеристика электролита (раствора), перед которой производится промывка	Предельно допустимая концентрация $C_{пд}$ основного компонента в воде после промывки, г/л
Общая щелочность в пересчете на едкий натр	Щелочной Кислый или цианистый, сушка Перед анодным окислением алюминия и его сплавов	0,8 0,1 0,05
Красители (для окрашивания покрытий Ан. Окс)	Межоперационная промывка, сушка	0,005
Кислота в пересчете на серную	Кислый Щелочной Цианистый Наполнение и пропитка покрытий, сушка	0,1 0,05 0,01 0,01
$CN_{общ}^-$, Sn^{4+}, Sn^{4+}, Zn^{2+}, Cr^{6+}, Pb^{2+} CNS^-, Cd^{2+}	Межоперационная промывка, сушка То же	0,01 0,015
Cu^{2+}, Cu^+	Цинкование Сушка	0,002 0,01
Ni^{2+}	Медненке Хромирование, сушка	0,02 0,01
Fe^{2+} Соли драгоценных металлов в пересчете на металл	Сушка »	0,15 0,001

Для промывки защитных покрытий, к которым не предъявляются повышенные требования, может применяться техническая вода.

Остальные физико-химические показатели технической воды не должны быть выше ПДК вредных веществ в водоемах санитарно-бытового использования.

Вода из городского водопровода (общая жесткость 6 мг-экв/л) должна применяться для промывки защитных покрытий, к которым предъявляются повышенные требования, а также для большинства защитно-декоративных покрытий.

При нанесении защитно-декоративных покрытий, к которым предъявляются повышенные требования (для точных приборов, медицинского инструмента, ювелирных изделий и пр.), промывку деталей следует проводить в конденсате, дистиллированной или деминерализованной воде с предельной жесткостью 1,5 мг-экв/л и общим содержанием соли до 80 мг/л. Вода того же качества должна использоваться для приготовления растворов электролитов, заполнения ванн улавливания и для промывки деталей перед нанесением и сушкой покрытий.

Способы промывки. Существует две схемы промывки деталей: одноступенчатая — промывка в одной ванне с проточной водой (рис. 7), многоступенчатая - промывка в нескольких последовательно установленных ваннах (ступенях) с проточной водой (рис. 8). Многоступенчатая схема промывки подразделяется на прямоточную и противоточную (каскадную: двух- и трехступенчатую).

Каждая из схем промывки может дополняться ванной улавливания. При конечных промывных операциях рассматриваемые схемы могут включать струйные промывки.

В гальваническом производстве различают три вида промывки: холодную (температура не нормируется); теплую (при 40—50 °С) и горячую (при 70—90 °С).

Существует несколько методов промывки: погружной — осуществляется в ваннах с непроточной водой (т. е. в ваннах улавливания) и в ваннах с проточной водой; струйный — осуществляется кратковременная промывка деталей (например, после пассивирования) простой конфигурации (линейки, листовые изделия, плоские детали), а также смыв с деталей вязких растворов; этот метод экономичнее, чем погружением; комбинированный (погружной и струйный) — применяется для промывки деталей сложной конфигурации и смыва с деталей вязких растворов. Сначала детали поступают в ванну, заполненную водой, а затем после извлечения из ванны промываются направленными струями воды из душирующих сеток или из отверстий в горизонтальных трубках, расположенных в верхней части ванны промывки.

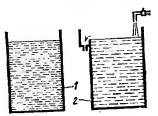


Рис. 7. Одноступенчатая схема промывки
1 — технологическая ванна; *2* — ванна промывки

Наиболее эффективно процесс промывки происходит при перемешивании воды в промывных ваннах. Перемешивать воду можно вручную; подачей

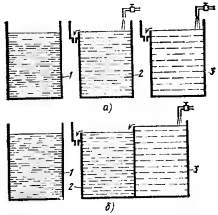


Рис. 8. Многоступенчатая схема промывки
а — прямоточная; *б* — противоточная (каскадная); *1* — технологическая ванна, *2*, *3* — ванны промывки

33. Ориентировочный удельный вынос электролита

Вид обработки	$t_{ст}$ с, не менее	q, л/м²
На подвесках	6	0,2
Насыпью:		
в колоколах и барабанах	15	0,4
в корзинах и сетках	15	0,5
На подвесках и насыпью в агрессивных растворах	Не регламентируется	0,7

большого количества воды; механизмами и насосами, перемешивающими воду; механическим движением подвески с деталями в ванне промывки; ультразвуковой вибрацией; сжатым воздухом.

Наиболее экономичным и простым способом является перемешивание воды сжатым воздухом, очищенным от масла. Воздух подается в нижнюю часть ванны по трубчатой распределительной системе. Расход воздуха принимается равным 0,2 л/мин на 1 л объема воды в ванне промывки.

Расход воды (л/ч) для любой схемы промывки

$$Q^p = q F \sqrt[N]{K^0},$$

где q — удельный вынос электролита (раствора) из ванны поверхностью деталей, л/м²; N — число ступеней (ванн) промывки; K^0 — критерий окончательной промывки деталей; F — промываемая поверхность деталей, м²/ч.

Ориентировочный удельный вынос электролита (раствора) q (л/м²) в зависимости от метода обработки и принятой продолжительности стекания ($\tau_{ст}$) раствора с деталей приведен в табл. 33.

В технически обоснованных случаях при наличии экспериментальных данных для конкретных деталей допускается изменять величину выноса электролита (раствора).

Критерий окончательной промывки K^0, который показывает, во сколько раз следует снизить концентрацию основного компонента электролита (раствора), выносимого поверхностью деталей, до предельно допустимых значений в последней ванне данной операции промывки, вычисляют по формуле $K^0 = C_0/C_п$, где C_0 — концентрация основного компонента в электролите (растворе), применяемом для операции, после которой производится промывка, г/л; $C_п$ — предельно допустимая концентрация основного компонента в ванне промывки.

Если перед промывкой производят улавливание электролита, то величину

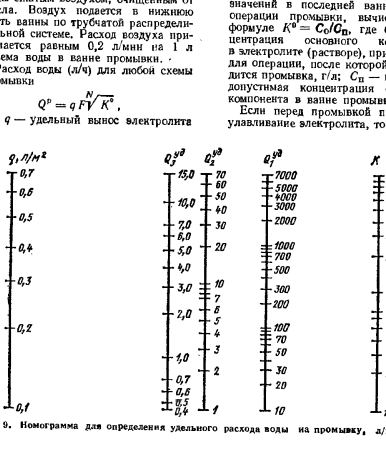


Рис. 9. Номограмма для определения удельного расхода воды на промывку, л/м²: K=K⁰

K^0 уменьшают введением следующих коэффициентов: 0,4 — при одной ванне улавливания; 0,15 — при двух ваннах улавливания; 0,06 — при трех ваннах улавливания.

Ванны улавливания устанавливают, если суточное уменьшение объема электролита составляет не менее 20 % от объема ванны улавливания. После хромирования и покрытия драгоценными металлами ванны улавливания устанавливают во всех случаях.

Общий расход воды при прямоточной промывке составит: $2Q_п^p$ — для двухступенчатой; $3Q_п^p$ — для трехступенчатой.

Для облегчения расчета расхода воды используют номограмму, приведенную на рис. 9, по которой определяется удельный расход воды (в литрах на метр квадратный обрабатываемой поверхности); $Q_1^{уд}$ — при одноступенчатой промывке; $Q_2^{уд}$ — при двухступенчатой промывке; $Q_3^{уд}$ — при трехступенчатой промывке.

Для расчетных расходов воды вводят следующие коэффициенты: 1,5 — при возможности падения напора в водопроводной сети; 0,7 — при струйном методе промывки; 0,5 — при комбинированном методе промывки.

При расчетном расходе воды менее 50 л/ч и отсутствии средств, обеспечивающих стабильность подачи воды, минимальный расход принимают равным 50 л/ч.

В последнее время появились более рациональные способы промывки. Так, фирма Шерринг АГ предложила метод ВАКУ-ДЖЕТ, заключающийся в отсасывании из барабанов с помощью вакуума до 60 % неразбавленного электролита и возвращении его в рабочую ванну; при этом применяют барабаны и промывные ванны специальной конструкции (рис. 10). Последующая промывка производится сначала струйным методом в этой же ванне, а также при необходимости дополнительно в двухступенчатой каскадной ванне (рис. 11). Метод позволяет значительно сократить потери растворов, промывной воды и расходы на очистку стоков. Фирмой предложен еще метод струйно-периодической промывки, позволяющей также снизить расход промывной воды.

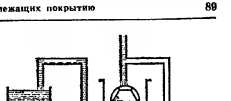


Рис. 10. Схема установки барабанного типа для рекуперации ценных компонентов (способ ВАКУ—ДЖЕТ)

Рис. 11. Схема установки, включающей отсасывание, струйную и погружную промывки (способ ВАКУ—ДИП)

ИЗОЛЯЦИЯ УЧАСТКОВ ПОВЕРХНОСТИ, НЕ ПОДЛЕЖАЩИХ ПОКРЫТИЮ

Основные изоляционные материалы. В гальваническом производстве для снижения непроизводительных затрат, увеличения срока службы приспособлений и улучшения качества нанесения покрытий производят изолирование приспособлений различными полимерными и лакокрасочными материалами. В ряде случаев их наносят также на отдельные участки деталей, не подлежащие нанесению металлопокрытий.

На автомобильных и нескольких других заводах для изоляции используется пластизоль марки диплозоль-2А, срок службы которой более 2 мес. Покрытие отличается пластичностью, обтекаемостью, хорошими изолирующими свойствами и химической стойкостью во всех применяемых в гальванотехнике водных средах.

Другим эффективным и более доступным материалом для практического применения является сухой полиэтиленовый порошок высокого давления с индексом расплава 4,5—4,7 г/10 мин; измельченный. Диспер-

ность частиц 0,4—0,6 мм. Полиэтилен также характеризуется высокой химической стойкостью и хорошими изолирующими свойствами.

Нашли широкое применение капонлаки № 951, 955, 956, 959, кислотостойкий лак БТ-783 и бакелитовый лак марки А, устойчивый в кислых и солевых растворах. Эмали перхлорвиниловые ХСЭ-23, ХСЭ-26 и лаки перхлорвиниловые ХСА, ХВЛ-21 пригодны для изоляции как в кислых, так и в щелочных средах.

В ряде случаев изоляцию участков производят фторопластом, текстолитом, целлулоидом в виде втулок, щитков, изготовленных механическими способами.

Пригодны для изоляции листовые, трубчатые и пленочные материалы из фторопласта, поливинилхлорида № 5470, полиэтилена, резины и других материалов.

Нанесение и удаление изоляционных материалов. Перед нанесением изоляционных материалов на участки, не подлежащие нанесению покрытия, их необходимо очистить от окалины, шлака и жиров. Для нанесения диплоэля-2А приспособление прогревают в термической камере до 180—185 °С, затем погружают в ванну с жидкой диплоэлью на 5—10 мин, периодически его покачивая. Затем приспособление поднимают и выдерживают над ванной 10—40 мин для стекания лишнего изоляционного состава. Далее подсушивают стальным прутком натеки в виде сосулек и загружают на 1—1,5 ч в печь с температурой 180—185 °С для полимеризации.

Удаляют диплоэль-2А с приспособления в горячем состоянии срезанием ножом после прогрева при температуре 180—185 °С.

Перед нанесением полиэтилена приспособление прогревают в термической печи до 300 °С, затем быстро переносят на 5 мин в ванну с псевдоожиженным слоем полиэтиленового порошка (рис. 12). Далее приспособление снова помещают в термическую камеру и после прогрева погружают в ванну с проточной водой. Быстрое охлаждение необходимо для придания структуре полиэтилена большей аморфности, что повышает эластичность покрытия.

Перед нанесением диплоэля-2А и полиэтилена для легкости последующего удаления деталей с контактных крючков их предварительно смазывают кремнистым вазелином типа КВ-3.

Удаление полиэтиленовой изоляции с приспособления производят механическим способом после прогрева при 300 °С.

Эмали и лаки наносят окунанием приспособления (детали) в ванну, кистью или пульверизатором в несколько слоев с периодической сушкой на воздухе.

Удаляют эмали и лаки либо обжигом, либо в горячей воде.

Пленочный и трубчатый материал наносят и удаляют вручную.

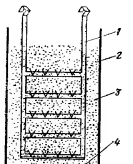


Рис. 12. Схема устройства ванны с псевдоожиженным слоем:

1 — приспособление; *2* — корпус ванны; *3* — полиэтиленовый порошок; *4* — слой войлока на решетке; *5* — труба для подачи воздуха

Глава 5. МЕДНЕНИЕ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Медь — пластичный, легко полирующийся металл. Плотность меди 8930 кг/м³, температура плавления 1083 °С, атомная масса 63,54, удельное электрическое сопротивление $0{,}017 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, теплопроводность 319,50 Вт/(м·К). В химических соединениях медь может быть одно- и двухвалентна. Стандартный потенциал Cu/Cu^{+} составляет +0,521 В, а Cu/Cu^{2+} равен +0,337 В. Электрохимический эквивалент соответственно равен 2,372 и 1,186 г/(А·ч)

Электрохимически осажденная Cu имеет розовый цвет. В атмосферных условиях в присутствии влаги и агрессивных соединений она легко окисляется. При воздействии сернистых соединений Cu покрывается серым или темно-коричневым налетом CuS, а от углекислоты атмосферы постепенно покрывается зеленым налетом основных углекислых солей. Медь интенсивно растворяется в HNO_3, медленнее в растворе CrO_3 с добавками сульфатов SO_4^{2-}. Значительно менее интенсивно в H_2SO_4 и почти не растворяется в HCl. Легко происходит растворение Cu в NH_3

Вследствие более положительного потенциала медь является катодным покрытием по отношению к Fe и может защищать его от коррозии лишь в случае отсутствия пор. Пористые медные покрытия, наоборот, приводят к ускорению коррозии железа и его сплавов.

Гальваническое осаждение меди было открыто в 1838 г. русским академиком Б. С. Якоби и с тех пор получило широкое распространение. В зависимости от назначения применяются следующие толщины медных покрытий (мкм):

подслой перед никелированием, хромированием	3—30
защита от науглероживания при цементации	48—60
получение медной электролитической фольги	10—70
для улучшения пайки черных металлов	15—21
восстановление изношенных деталей	до 3000
покрытие валов для глубокой печати	до 3000
получение медных деталей сложного профиля	1000 и более
получение металлических копий с художественных изделий	1000 и более
получение копий при производстве грампластинок и клише	1000 и более

Для электролитического осаждения меди разработано большое количество электролитов, которые принято подразделять на две основные группы: простые (кислые) и комплексные (преимущественно щелочные).

ПРОСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

К простым электролитам меднения относится ряд кислых электролитов, в том числе сернокислые, борфтористоводородные, кремнефтористоводородные, сульфаминовые, нитратные и хлористые. Они просты по составу и допускают работу при высоких плотностях тока, особенно в условиях перемешивания электролита и при повышенной температуре. Осаждение меди происходит в результате разряда в основном двухвалентных ионов. Простые электролиты отличаются малой катодной поляризацией, не превышающей 50—60 мВ. Осадки меди при этом имеют крупнокристаллическую и вместе с тем плотную структуру. Электролиты отличаются высоким выходом меди по току.

К недостаткам простых электролитов следует отнести их низкую рассеивающую способность и невозможность непосредственного меднения стали, цинковых сплавов и других более электроотрицательных, чем медь, металлов. При погружении этих металлов в электролит происходит кон-

тактное вытеснение меди в виде плохо сцепленного (иногда рыхлого) осадка.

Вследствие этого меднение таких металлов в простых электролитах осуществляется после предварительного осаждения медного слоя (3—4 мкм) из цианистого, пирофосфатного или иного комплексного электролита или после осаждения никелевого слоя (3—5 мкм).

Наиболее распространенные на практике и рекомендуемые составы электролитов и режимы осаждения покрытий приведены в табл. 1.

Электролит № 1 разработан Единым центром по химии Болгарской академии наук и широко внедрен на многих заводах нашей страны. Электролит № 2 разработан АН ПРБ совместно с Институтом химии и химической технологии АН Литовской ССР. Электролиты № 1 и 2 обладают относительно хорошей рассеивающей способностью и предназначены для осаждения медного покрытия с высоким блеском (до 95 % по серебряному зеркалу), хорошей выравнивающей способностью (до 85 % при толщине слоя 20 мкм) и сравнительно небольшим расходом блескообразователя (~300 и ~200 мл соответственно на 1000 А × × ч). Электролит № 2 отличается более широким интервалом применяемых плотностей тока, меньшим расходом блескообразователя; он позволяет получать осадки с меньшими внутренними напряжениями (до 1100 мПа).

Важнейшее условие получения хороших результатов при работе с электролитами кислого блестящего меднения — использование специальных, не дающих шлама, медных анодов марки АМФ, содержащих 0,03—0,06 % фосфора. Для более полного устранения вредного влияния шлама рекомендуется использовать анодные чехлы из кислотостойкого материала (например, из полипропиленового волокна) и вести электролиз при непрерывной фильтрации. Качество получаемых покрытий в значительной степени зависит от содержания Cl^- в электролите. При концентрации ионов Cl^- менее 0,030 г/л снижается блеск покрытий и образуются прижоги на острых углах деталей. Повышенное содержание Cl^- приводит к образованию матовых и блестящих полос на покрытии. В связи с этим электролиты следует составлять на деионизованной или дистиллированной воде.

При работе с повышенной плотностью тока обязательно следует перемешивать электролит сжатым воздухом, очищенным от пыли и масла. Это же условие необходимо выполнять и для электролита № 3, предназначенного для нанесения матового медного покрытия. Выход меди по току из сернокислых электролитов 100 %. Скорость осаждения меди при плотности тока 4,5 А/дм² составляет 1 мкм/мин.

Борфтористоводородный электролит № 4, вследствие большей растворимости $Cu(BF_4)_2$ по сравнению

1. Составы простых электролитов меднения (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита				
	1	2	3	4	5
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	200—250	180—220	150—250	—	—
H_2SO_4	35—70	40—60	50—70	—	—
$Cu(BF_4)_2$	—	—	—	450	—
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	—	—	—	—	500—600
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	—	—	—	—	0,4
HBF_4	—	—	—	30	—
H_3BO_3	—	—	—	30	—
Декстрин сульфированный	—	—	0,8—1,0	—	—
Сульфирол-8	—	—	0,1—0,2	—	—
Блескообразователь Б-7211	3—5 мл/л	—	—	—	—
Блескообразователь БС-1	—	3—5 мл/л	—	—	—
Ион Cl^-	0,030—0,075	0,04—0,06	—	—	—
t, °C	18—30	18—25	25—45	20—40	18—25
$i_к$, А/дм²	2—7	0,5—11	До 8	До 40	5—20
$i_а$, А/дм²	До 2,5	До 5	—	—	pH 1—2

2. Неполадки и способы их устранения в электролитах меднения

Неполадки	Причины неполадок	Способ устранения
Вздутия и отслаивание медного слоя, особенно при полировании или термообработке	1. Плохая подготовка поверхности деталей к покрытию 2. Малая толщина подслоя никеля	1. Улучшить очистку поверхности деталей от загрязнений 2. Увеличить толщину подслоя до 2—3 мкм
Грубая шероховатая поверхность слоя медного покрытия	Загрязнение электролита механическими примесями	Очистить электролит декантацией или фильтрованием
Красноватые (пригорелые) места и дендриты на выступах и кромках деталей	1. Чрезмерно высокая $i_к$ 2. Малое межэлектродное расстояние	1. Снизить $i_к$ и вести перемешивание 2. Правильно расположить детали на подвеске
В углублениях деталей крупнокристаллический, рыхлый и шероховатый слой меди	1. Низкая концентрация H_2SO_4 2. Очень низкая $i_к$	1. Добавить H_2SO_4 по данным анализа 2. Повысить $i_к$
Рыхлый, губчатый слой меди и большое выделение H_2 на катоде	Большой избыток H_2SO_4 при низкой концентрации $CuSO_4$	Откорректировать состав электролита по результатам анализа
Появление блестящих полос на поверхности медного покрытия	Загрязнение электролита органическими примесями, полировальной пастой и т. д.	Очистить электролит активированным углем (древесным)
Отдельные красноватые пятна на светлом слое покрытия, хорошо заметные при промывке в воде	Выпадение контактной меди на поверхности стали вследствие малой толщины подслоя никеля или меди	Увеличить выдержку деталей, доводя толщину подслоя до 2—3 мкм, не менее
Черные и коричневые полосы, иногда с блестящими просветами на слое осажденной меди	Загрязнение электролита примесями тяжелых металлов, чаще всего As и Sb	Поставить электролит на проработку, в при большом содержании примесей сменить электролит
Крупнокристаллическая структура слоя меди; кристаллизация $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ на анодах и на дне ванны, падение силы тока	Чрезмерно высокая концентрация $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (более 250 г/л)	Слить часть электролита и разбавить оставшийся электролит водой

с $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, допускает применение больших плотностей тока до 40 А/дм², и его рекомендуют применять для нанесения меди на движущуюся проволоку, ленту, а также для восстановления изношенных деталей, где требуется высокая скорость осаждения. Концентрационная поляризация и склонность к шламообразованию в борфтористоводородных электролитах меньше, чем в сернокислых.

Нитратный электролит № 5 Лимеда ГНМ применяется в гальванопластике.

Основные неполадки при меднении в сернокислых электролитах приведены в табл. 2.

КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В комплексных щелочных электролитах медь находится в составе комплексных ионов, степень диссоциации которых мала. У цианистых электролитов активность ионов уменьшается настолько, что потенциал становится электроотрицательнее на 0,9—1,2 В, из-за чего без тока на железе не происходит контактного выделения меди и можно вести процесс осаждения.

Разработано большое число комплексных щелочных электролитов — цианистые, пирофосфатные, триполифосфатные, аммиачные, этилендиаминовые, моноэтаноламиновые, триэтаноламиновые, полиэтиленгликоламиновые, цитратные, лимонно-кислые, винноксилые и др. Для сравнения активности комплексных ионов ниже приведены константы нестойкости $K_н$ некоторых из них.

Комплексный ион	$K_н$
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$2,67 \cdot 10^{-28}$
$[Cu(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-20}$
$[Cu(C_2H_5O_2)_2]^{2-}$	$7,3 \cdot 10^{-19}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$	$3,0 \cdot 10^{-13}$
$[Cu(P_3O_{10})_2]^{8-}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$

Комплексные электролиты отличаются высокой катодной поляризацией. В цианистых электролитах она

Рис. 1. Поляризационные кривые при электроосаждении меди из различных электролитов (по отношению к нормальному водородному электроду):

1 — сернокислый (200 г/л $CuSO_4 + 75$ г/л H_2SO_4); *2* — пирофосфатный (90 г/л $CuSO_4 + 370$ г/л $K_4P_2O_7 + 50-30$ г/л NH_4NO_3); *3* — пирофосфатный (90 г/л $CuSO_4 + 370$ г/л $K_4P_2O_7$); *4* — цианистый (60 г/л CuCN + 9 г/л $NaCN_{своб}$); *5* — цианистый (90 г/л CuCN + 22 г/л $NaCN_{своб}$)

выше, чем в пирофосфатных, и значительно выше, чем в сернокислых (рис. 1).

Цианистые электролиты наиболее широко используют на практике, так как вследствие высокой катодной поляризации они обладают наивысшей рассеивающей способностью и позволяют получать покрытия с мелкокристаллической структурой, хорошо сцепленные со стальной и цинковой основой. Основные их недостатки — высокая токсичность, требующая выполнения строгих мер безопасности, и большие затраты на обезвреживание сточных вод, а также относительно низкая устойчивость состава электролита при эксплуатации.

Увеличение содержания свободного цианида (комплексообразователя) в цианистых электролитах приводит к большему наклону поляризационной кривой (см. рис. 1), из-за чего повышается и без того высокая их рассеивающая способность. Это явление связывают с образованием более простых комплексных ионов по реакциям

$$Cu(CN)_2^- + CN^- \rightarrow Cu(CN)_3^{2-},$$

$$Cu(CN)_3^{2-} + CN^- \rightarrow Cu(CN)_4^{3-}$$

и т. д.

Уменьшение концентрации меди также ведет к повышению поляризации.

Концентрации меди и цианида должны находиться в определенном соотношении еще и потому, что наличие свободного цианида предотвращает контактное выделение меди и обеспечивает активное растворение анода, уменьшая анодную поляризацию. Повышение анодной плотности тока и понижение температуры электролита и концентрации свободного цианида ведут к быстрой и полной пассивации анодов, которые покрываются пленкой CuCN или $Cu(CN)_2$. При этом происходит смещение анодного потенциала в положительную сторону и снижение выхода меди по току и ее концентрации в электролите. Вместе с тем окисляются выделяющимися кислородом ионы Cu^+ в Cu^{2+} и CN^- в CNO^-, что приводит к избыточному расходу NaCN или KCN. Введение в электролит в качестве депассиватора 30—45 г/л $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ или до 40 г/л KCNS стабилизирует работу анодов и расход цианистой соли. Вместе с NaCN для получения светлых осадков рекомендуется вводить в электролит 10—15 г/л NaOH.

Катодный выход меди по току в комплексных электролитах меньше, чем в простых; в отличие от последних он резко снижается с повышением плотности тока. Повышение температуры, скорости перемешивания и концентрации меди, а также уменьшение концентрации комплексообразователя ведут к росту выхода меди по току. Для цианистых электролитов он колеблется в пределах 10—95 % (рис. 2).

В отличие от кислых электролитов

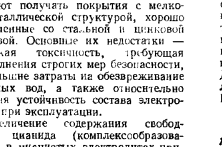


Рис. 2. Зависимость катодного выхода меди по току от плотности тока в цианистых электролитах различного состава при 20 (*а*) и 40 °С (*б*):

1—3 — при $C_{Cu} = 30$ г/л; *4—6* — при $C_{Cu} = 60$ г/л; *1*, *4* — при $C_{NaCN_{своб}} = 2$ г/л; *2*, *5* — при $C_{NaCN_{своб}} = 12$ г/л; *3*, *6* — при $C_{NaCN_{своб}} = 25$ г/л

в цианистых нельзя увеличивать катодную плотность тока, так как при этом выход по току может быть снижен до очень низких значений.

В цианистых электролитах не рекомендуется интенсифицировать процесс осаждения с помощью перемешивания и значительного повышения температуры из-за ускорения процессов гидролиза и окисления цианистых солей кислородом воздуха до образования карбонатов. Присутствие карбонатов способствует образованию мелкозернистых покрытий и некоторому повышению рассеивающей способности электролита. С увеличением их концентрации от 150 г/л рассеивающая способность и выход по току снижаются.

Преимуществом цианистых электролитов является также то, что медь восстанавливается из одновалентных ионов, т. е. теоретически за 1 А·ч выделяется в 2 раза больше меди, чем в простых электролитах, где медь двухвалентна.

Отличительной особенностью технологии нанесения блестящих покрытий из цианистых электролитов меднения является также необходимость реверсирования тока. Оно повышает степень блеска покрытия и устраняет пассивацию анода. Наряду с этим для улучшения степени блеска покрытий предложено вводить в цианистый электролит блескообразующие добавки: фурфуриловый спирт, циклогексановый спирт и др.

Наиболее распространенные составы электролитов меднения и режимы осаждения приведены в табл. 3.

В качестве анодов используют медь марок М0, М1 и М2 при соотношении $S_a : S_K = 2 : 1$.

В зависимости от выхода меди по току и применяемой плотности тока скорость осаждения меди в цианистых электролитах (табл. 4) может колебаться в широких пределах.

Для приготовления цианистого электролита меднения лучше всего использовать CuCN. При взаимодействии ее с NaCN или KCN в растворе образуется соответствующая комплексная соль по уравнению

$$CuCN + nNaCN = Na_n\ [Cu(CN)_{n+1}].$$

Цианистую соль медь можно получить действием NaCN или KCN на $CuSO_4$, при этом часть цианида непроизводительно расходуется на предварительное восстановление Cu в Cu^+, причем этот процесс сопрово-

3. Составы цианистых электролитов меднения (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролитов и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
CuCN	50—70	20—30	87	40—45	90	90	70
$NaCN_{своб}$ или $KCN_{своб}$	5—10	5—10	20	12—15	40	6—7	3—6
NaOH	10—15	5—10	15	10—15	—	—	—
Na_2CO_3	—	—	30	—	—	—	—
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	30—60	—	—	5—10	—	—	—
KCNS	—	—	4	—	40	40	35
NH_4CNS	—	—	—	10—15	—	—	—
Изопропилнафталинсульфонат натрия	—	0,05—0,1	—	—	—	—	—
Фурфуриловый спирт	—	—	—	—	—	0,3—0,6	—
Циклогексановый спирт	—	—	—	0,03—0,05	—	—	—
t, °С	40—50	15—30	72	50—60	60—70	60—70	60—65
i, А/дм²	1—3	0,3—0,5	4—9	1,0—3,0	2—4	2—4	2—3
$\tau_н : \tau_{пр}$, с	10 : 1 *	—	15 : 2	25 : 5 *	15 : 3	13 : 3	15 : 3
Способ перемешивания	—	—	Сжатый воздух	Качание штанг	Качание штанг 90	Качание штанг 92	Качание штанг 90
ВТ, %	70—80	40—60	80	—	—	—	—

* При плотности тока более 2 А/дм².

4. Скорость осаждения меди (мкм/ч) в цианистых электролитах

Плотность тока, А/дм²	Выход меди по току, %						
	40	50	60	70	80	90	100
0,5	5,3	6,6	7,9	9,3	10,7	12,0	13,2
1,0	10,7	13,2	15,9	18,6	21,3	24,0	26,6
2,0	21,4	26,4	31,9	37,2	42,6	48,0	53,2
3,0	32,1	39,6	47,9	56,0	63,9	74,0	80,0
4,0	42,8	52,8	63,8	74,4	85,2	96,0	106,6
5,0	53,5	66,0	79,0	93,0	107,0	120,0	132,0

ждается выделением ядовитого газообразного дициана

$$2CuSO_4 + 4NaCN = 2CuCN + (CN)_2 + 2Na_2SO_4.$$

Для приготовления электролита можно использовать также свежеосажденную углекислую медь $CuCO_3 \times Cu(OH)_2$ и NaCN, взаимодействие которых протекает по реакциям

$$2CuCO_3 + 8NaCN = 2Na_2Cu(CN)_3 + 2Na_2CO_3 + (CN)_2;$$

$$2Cu(OH)_2 + 8NaCN = 2Na_2Cu(CN)_3 + 4NaOH + (CN)_2.$$

Для предупреждения образования дициана к раствору двухвалентной соли меди добавляют Na_2SO_4, который восстанавливает Cu^{2+} до Cu^{+}.

Наиболее перспективными из нецианистых комплексных электролитов, способных заменить ядовитые цианистые электролиты, в настоящее время считаются пирофосфатные, полиэтиленполиаминовые и этилендиаминовые.

Пирофосфатные электролиты содержат в качестве основных компонентов $CuSO_4$ или $Cu_2P_2O_7$ и $K_4P_2O_7$ или $Na_4P_2O_7 \cdot K_4P_2O_7$ предпочтительнее применять вследствие его более высокой растворимости. С увеличением концентрации свободных ионов $P_2O_7^{4-}$ уменьшается склонность анодов к пассивации и улучшается сцепление медных осадков с основой. Для приготовления электролита сначала к теплому (30—40 °С) раствору $CuSO_4$ добавляют раствор $K_4P_2O_7$ в количестве, необходимом для образования $Cu_2P_2O_7$, по уравнению

$$2CuSO_4 + K_4P_2O_7 = Cu_2P_2O_7 + 2K_2SO_4.$$

Полученный осадок фильтруют и промывают до полного удаления ионов SO_4^{2-}, после чего растворяют в избытке $K_4P_2O_7$. Полученные в результате этого комплексные ионы $[Cu(P_2O_7)]^{2-}$ и $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ существуют при pH электролита 7,5—9,5.

Кроме основных компонентов, в пирофосфатные электролиты вводят около 20 г/л NH_4NO_3, который способствует повышению допустимой катодной и анодной плотностей тока, что улучшает работу анодов и качество осадков.

В качестве блескообразующих добавок в электролиты пирофосфатного меднения рекомендуют вводить Na_2SeO_3 совместно с лимонной или триоксиглутаровой кислотой, 2-меркаптотиазол, 2-меркаптобензотиазол и др.

Применение повышенных плотностей тока приводит к образованию на поверхности анодов труднорастворимой окисной или солевой пленки, вызывающей их полное пассивирование. Введение в электролит NH_4OH, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, NH_4NO_3, сегнетовой соли, лимонной, щавелевой, триоксиглутаровой кислот и других добавок улучшает работу анодов и способствует повышению допустимой анодной плотности тока при относительно высоком выходе меди по току.

Составы пирофосфатных электролитов меднения приведены в табл. 5 У электролитов, составленных на $K_4P_2O_7$, а на на $Na_4P_2O_7$, интервал допустимых плотностей тока шире. При плотности тока более 2 А/дм² практически для всех электролитов рекомендуется проводить электролиз с перемешиванием.

Пирофосфатные электролиты применяют для нанесения медных покрытий на сталь, чугун, цинковые

5. Составы пирофосфатных электролитов меднения (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролитов и режим	№ электролитов										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	75—100	50—80	117—137	90	70—90	90	45—55	1,0—2,5	30—50	39—62
$K_4P_2O_7$	300—375	350—400	470—530	370	330—370	350	—	—	—	—
$Na_4P_2O_7$	—	—	—	—	—	—	200—210	80—100	120—180	210—290
Na $HPO_4 \cdot 12H_2O$	—	25—35	—	—	—	—	—	—	60—100	—
Натрий сульфосалициловый	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH_4NO_3	—	—	—	20—30	—	1—2	—	—	—	—
NH_4OH (25 %-ный раствор)	2—15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Аммоний лимонно-кислый	15—25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кислота лимонная	—	—	12—50	—	—	20	—	—	—	—
H_3PO_4	1—10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Монозтаноламин	—	—	8—23	—	—	—	—	—	—	8—23
Na_2SeO_3	—	—	—	—	0,002	0,002	—	—	—	—
Кислота триоксиглутаровая	—	—	—	—	7	—	—	—	—	—
KNO_3	—	—	—	—	—	—	10—20	—	—	—
pH	8,3—8,5	8,4—9,0	8—9	8,5	8,3—8,5	8,3—8,5	7,8—8,3	—	7—8	8—9
t, °С	50—75	18—50	30—60	~50	30—50	35—40	30—60	15—30	45—55	30—60
i_k, А/дм²	0,5—5,0	До 5,0	0,5—3,0	До 3,5	0,5—3,5	0,8—1,7	0,5—1,5	1—2	1,0—1,5	0,5—2,0
Ст, мкм мин	—	—	До 0,5	—	—	—	0,1—0,3	Время 0,5—2 мин	0,2—0,3	До 5

сплавы, алюминий и его сплавы. ГОСТ 9.017—75 рекомендует использовать электролит № 7 для нанесения медного покрытия на алюминий и его сплавы, для осаждения покрытий на стали, чугуне, цинковые сплавы, титан и его сплавы, а также на анодированный, оксидированный и фосфатированный алюминий и его сплавы. Электролит № 8 следует применять для предварительного меднения перед меднением из электролита № 9. Использование предварительного меднения из электролита с малым содержанием меди и повышенной концентрацией свободных ионов $P_2O_7^{4-}$ обеспечивает прочное сцепление покрытия с основой.

Электролиты № 3 и 10 рекомендованы ИХХТ АН Литовской ССР для осаждения полублестящих медных покрытий на цинковые сплавы. Электролиты № 5 и 6, разработанные Институтом неорганической химии АН Латвийской ССР, рекомендуются для получения блестящего слоя меди непосредственно на сталь перед никелированием. Катодный и анодный выходы по току из этих электролитов близки к 100 %. В указанных электролитах подавление контактного выделения меди происходит вследствие введения в электролит триоксиглутаровой и лимонной кислот.

Триполифосфатные, гексаметафосфатные, аммиакатные и этилендиаминовые электролиты, приведенные в табл. 6, не получили пока широкого распространения на практике. Их основной недостаток — трудность получения хорошего сцепления осадков со стальной основой. Достоинствами триполифосфатных и гексаметафосфатных электролитов являются их невысокая стоимость, доступность получения компонентов и устойчивость состава в работе, а также хорошее качество получаемых покрытий. Допускается завешивать стальные детали в ванну при отключенном токе.

Из этилендиаминового электролита осаждаются плотные мелкозернистые и блестящие осадки меди. Для улучшения сцепления осадков со стальной основой рекомендуется проводить осаждение из двух ванн. Первый слой

6. Составы комплексных электролитов (г/л) меднения и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ состава							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	40	65—75	40—50	40—125	50—150	90	1,0—2,5	40—60
Этилендиамин	—	—	—	45—60	—	—	40—70	—
Na_2SO_4	—	—	—	—	—	—	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	—	—	—	45—60	—	—	—	—
Триэтилендиаминпропилен	—	—	—	—	100—200	80	10—20	—
$K_4P_2O_{10}$	—	—	—	—	60—180	—	—	—
$Na_3P_3O_{10}$	220—250	300—325	200—320	— *	—	—	—	—
$(NH_4)_3PO_4$	—	—	50	—	—	—	—	—
NH_4NO_3	—	10—12	—	—	—	40	—	—
NH_4OH (25 %-ный раствор)	—	—	—	—	—	180	—	—
Гексаметафосфат натрия	—	—	—	—	—	—	—	350—450
NaOH	—	—	—	—	—	—	—	До pH 7,0—3
Трилон Б	—	—	—	—	—	—	—	—
t, °C	20—60	20—25	18—25	17—20	17—23	20	17—25	18—60
i_k, А/дм²	0,1—4,0	0,75—1,5	2,0—2,5	1,0—2,0	0,0—2,2	1,5—8,0	1—3	0,1—3,0
pH	7,0	7,0—8,1	6,0—6,4	7,0—7,8	8,2—9,4	9,0—9,1	10—11	7,0

7. Рассеивающая способность электролитов меднения (%)

№ электролита	№ таблицы, из которой взят электролит	Катодная плотность тока, А/дм²			
		0,5	1,0	1,5	5,0
8	5	81	50	—	—
5	5	77	59	38	—
4	5	70	68	57	—
4	6	—	15—18	15—18	—
5	6	~ 40	~40	—	—
6	6	—	—	—	30
1	3	~ 80	—	~ 60	—
2	3	~ 50	—	~ 60	—

8. Скорость осаждения меди (мкм/ч) в кислых и нецианистых электролитах

Плотность тока, А/дм²	Выход меди по току, %					
	95	96	97	98	99	100
1	12,5	12,6	12,7	12,9	13,1	13,2
2	25,0	25,2	25,4	25,8	26,2	26,5
3	37,5	37,8	38,1	38,7	39,3	39,7
4	50,0	50,4	50,8	51,6	52,4	53,0
5	62,5	63,0	63,5	64,5	65,5	66,2
10	125,0	126,0	127	129	131	132
20	250,0	252,0	254	258	262	265

9. Свойства электроосажденной меди

Электролит	$\sigma_в$, МПа	δ_5, %	$\sigma_{ш}$, МПа *1	HV	ρ, мкОм·см	Характерные особенности меди
Сернокислый (толщина 0,3—0,4 мм) и цианистый (толщина 0,04—0,05 мм)	450—630	4—18	+12 или +36—55	131—159	1,75—2,02	Высокая прочность
Сернокислый и цианистый с органическими и неорганическими добавками	350—550	0—10	−42 или +35	193—350	1,96	Высокая твердость
Сернокислый и фторборатный без добавочных агентов	180—270	15—41	−5÷+160	48—64	1,70—1,73	Низкое электрическое сопротивление
Сернокислый при низкой плотности тока	140—230	8—24	−0,8÷+0,6	56—57	1,71—1,72	Низкие внутренние напряжения
Сернокислый и цианистый с блескообразователями	360	14—19	+20	128—137	1,82	Хороший блеск
Сернокислый фторборатный, пирофосфатный, цианистый с добавками и без них *2	225—300	26—39	−5÷+29	55—106	1,73—1,76	Высокая термопрочность

*1 Знак минус обозначает напряжения сжатия, плюс — напряжения растяжения.
*2 Осадки, изменяющиеся по длине 0,02 % после нагрева до 400° С.

10. Неполадки в электролитах меднения и способы их устранения

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Сильное выделение H_2 на деталях и медленное осаждение или отсутствие осаждения меди	Цианистый электролит	Определить анализом содержание свободного NaCN и добавить медные соли
На отдельных участках деталей явление питтинга в форме грушевидных точек и вертикальных блестящих полос	Большой избыток свободного NaCN, мала концентрация солей меди	1. Бросить в электролит активированный древесный уголь 0,5 г/л 2. Применить реверсирование тока (хотя бы временно) вручную
На анодах белый налет. Электролит у анодов имеет голубой цвет	Недостаток свободного Na_2CN	1. Довести содержание свободного NaCN до 10—15 г/л
На анодах коричневый или голубой налет	2. Недостаточная площадь анодов	2. Зачистить аноды и добавить новые
Быстрое снижение содержания солей меди в электролите	Недостаточно количество анодов в ванне	Зачистить аноды и дополнительно повесить новые
	1. Отсутствие свободного NaCN	1. Довести содержание свободного NaCN до 10—15 г/л
	2. Пассивирование анодов	2. Добавить аноды или заменить новыми
Темно-красный слой медного покрытия	Высокая $t_{ж}$	Снизить $t_{ж}$
Высокая пористость и шероховатость медного слоя	Загрязнение электролита взвешенными примесями или анодным шламом	Очистить электролит декантацией или фильтрованием
Высокая пористость медного слоя. Аноды и стенки ванны на уровне электролита покрыты белым налетом	Накопление в электролите карбонатов более 100 г/л вследствие усиленного разложения цианистых солей	Выварить электролит до половины объема, охладить до 5—10° С и декантировать. Осадок соды удалить с добавкой $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Покрытие отслаивается	Некачественная подготовка поверхности деталей	Улучшить обезжиривание и активирование
Появление коричневых пятен на деталях, покрытие порошкообразное	Высокое значение pH электролита (меньше 8)	Откорректировать pH добавлением 10 % KOH
Покрытие шероховатое	Механические загрязнения в электролите	Профильтровать раствор с добавлением активированного угля
Малая степень блеска	Несоответствие между плотностью тока и температурой, недостаток блескообразователя в электролите	Откорректировать плотность тока по отношению к температуре (или наоборот). Добавить в электролит блескообразователь
Аноды становятся коричневого или ярко-красного цвета	Недостаток в электролите лимонной кислоты или свободного пирофосфата	Откорректировать электролит согласно данным анализов

меди осаждают из электролита № 7 с низкой концентрацией меди, а второй — из электролита № 4

Для аммиакатных электролитов характерна также низкая устойчивость состава вследствие сильного испарения, а также необходимость в мощной вытяжной вентиляции от ванн меднения.

В отличие от указанных электролитов покрытия, полученные из полиэтиленполиаминового электролита, обладают прочным сцеплением со стальной основой. Но они уступают пирофосфатным электролитам по рассеивающей способности. Данные о рассеивающей способности некоторых электролитов, измеренные на разборном катоде в щелевой ячейке, приведены в табл. 7.

Для кислых и нецианистых электролитов зависимость скорости осаждения от плотности тока при различном выходе по току приведена в табл. 8

Медные покрытия, осажденные из различных электролитов, отличаются по своим свойствам (табл 9)

Основные неполадки при меднении в цианистых и пирофосфатных электролитах приведены в табл. 10.

ХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ

Для получения тонкого токопроводящего слоя меди химическим восстановлением меди из растворов ее солей применяют щелочные растворы меди в виде комплексных соединений, а в качестве восстановителя используют формальдегид, 40 %-ный раствор которого называют формалином. Химическое восстановление меди связано с протеканием на каталитических участках поверхности одновремено процессов катодного восстановления меди и анодного окисления формалина по реакциям:

на катодных участках

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu_{мет};$$

на анодных участках

$$HCOH + 3OH^- - 2e \rightarrow HCOO^- + 2H_2O.$$

Частично формалин окисляется в щелочной среде до муравьиной кислоты с выделением водорода

$$HCOH + OH^- \rightarrow HCOO + H_2.$$

Суммарная реакция процесса восстановления меди следующая:

$$Cu^{2+} + 2HCOH + 4OH^- \rightarrow Cu + 2HCOO^- + H_2 + 2H_2O.$$

Помимо расхода на восстановление меди, формалин расходуется также на реакцию Каниццаро с образованием метилового спирта и муравьинокислого натрия:

$$2HCOH + NaOH \rightarrow CH_3OH + HCOONa.$$

Составы растворов химического меднения представлены в табл. 11.

Раствор № 1 содержит пониженное количество меди; при плотности загрузки деталей 2,5—4 $дм^2$/л скорость осаждения меди 0,5—0,8 мкм/ч; продолжительность меднения 20—30 мин; раствор отличается стабильностью. Раствор № 2 характеризуется большой скоростью осаждения меди. При плотности загрузки 2—2,5 $дм^2$ л она составляет 2—4 мкм/ч; продолжительность меднения 10—15 мин. Раствор № 3 по сравнению с предыдущими предназначен для осаждения более толстых слоев меди и содержит в качестве комплексообразователя более дешевый продукт — трилон Б; раствор стабилен к работе. Раствор № 4 устойчив при длительной работе, обеспечивает получение мелкокристаллической структуры меди, по условиям работы аналогичен раствору № 1. Раствор № 5 (Лимеда ХМС) отличается высокой скоростью меднения (4—6 мкм/ч) при достаточной стабильности раствора и хорошем качестве покрытия. Плотность загрузки 1 $дм^2$/л. Необходима периодическая или не-

11. Составы растворов химического меднения

Компоненты, г/л, и pH раствора	№ раствора				
	1	2	3	4	5
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	10—15	25—35	25—35	10—15	25—35
$KNaC_4H_4O_6$	50—60	170—180	—	—	—
Трилон Б	—	—	40—50	—	50—70
Натрий лимоннокислый трехзамещенный	—	—	—	60—85	—
NaOH	10—15	40—50	30—40	6—7	20—25
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	2—3	25—35	20—30	2—3	—
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	2—3	4—6	—	2—3	—
Формалин, мл/л	15—20	20—25	20—25	8—10	40
C_2H_5OH	—	10—15	—	—	—
$K_4[Fe(CN)_6]$	—	—	0,04—0,06	—	—
$Na_2S_2O_5$, мг/л	0,5—1,0	1,0—3,0	—	—	—
Натрий диэтилдитиокарбамат	—	—	15—20	10—15	0,01
Ферриванид	—	—	—	—	0,03
Этилендиамин (10%-ный раствор)	—	—	10—25 мл/л	—	0,1
pH	12,5—12,8	12,8—13,0	12,5—12,8	12,2	12,5—12,7

12. Основные неполадки при химическом меднении и способы их устранения

Неполадки	причина неполадок	способ устранения
Наличие непокрытых участков на деталях	1. Образование газовых пузырьков, препятствующих смачиванию деталей раствором 2. Плохая смачиваемость в растворах сенсибилизирования и активирования 3. Неравномерное травление деталей	1. Производить встряхивание деталей в ванне 2. Улучшить подготовку деталей, откорректировать растворы 3. Улучшить качество травления
Осаждение меди не происходит	1. Низкое значение показателя pH 2. Недостаток формалина в растворах 3. Избыток стабилизатора	1. Подщелочить раствор 2. Добавить в раствор формалин 3. Добавить свежий раствор без стабилизатора
Слой меди шероховатый и темный	1. Перерывлена поверхность деталей 2. Высокий показатель pH раствора	1. Уменьшить время травления 2. Добавить H_2SO_4
Покрытие пятнистое	Недостаточная промывка после сенсибилизации	Улучшить качество промывки
Самопроизвольное осаждение металла на стенках ванны и в объеме раствора	Плохая очистка ванн, наличие меди или других очагов восстановления металла	Отфильтровать раствор, очистить стенки ванны раствором HNO_3
Покрытие образуется очень медленно	1. Низкая концентрация металлов в растворах сенсибилизации, активирования и химического меднения 2. Понижение температуры всех растворов	1. Откорректировать растворы 2. Подогреть растворы сенсибилизации, активирования и химического меднения

прерывная фильтрация со скоростью 1 объем электролита в час. Раствор пригоден для длительного использования при корректировке его состава.

Основные неполадки в работе ванн химического меднения и способы их устранения представлены в табл. 12.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Латунные покрытия (сплав медь — цинк) применяются в основном для декоративных и защитных целей при нанесении их на сталь и улучшения прочности сцепления резины со сталью и другими металлами.

Для осаждения латунных покрытий широко применяют цианистые электролиты. Наряду с высокой рассеивающей способностью в них полностью исключается возможность контактного выделения металлов при покрытии стальных деталей.

Из нецианистых нетоксичных электролитов латунирования получил распространение лишь пирофосфатный электролит. Составы электролитов для осаждения сплавов медь—цинк приведены в табл. 13.

Состав полученных покрытий соответствует марке анодов.

Для всех цианистых электролитов отношение анодной площади к катодной должно быть 2 : 1 Допускается электроосаждение с реверсированием тока (с) $t_к : t_а = 10 : 1$

Электролитически осажденные сплавы медь — олово (бронзовые покрытия) нашли практическое применение в двух составах: с содержанием 10—20 и 40—45 % олова. Покрытия с относительно малым содержанием олова применяются для защиты отдельных участков деталей при азотировании стали. Подобные покрытия более эф-

13. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения сплавов медь—цинк

Компоненты электролита и режим	№ электролита				
	1	2	3	4	5
CuCN	32—45	15—25	35—55	—	50—65
ZnCN	32—45	7—11	9—15	—	5—7
$NaCN_{своб}$	15—23	8—12	8—12	—	8—12
Na_2CO_3	—	10—30	5—30	—	—
Na_2SO_3	—	5—10	5—10	—	—
NaOH	—	—	—	—	25—35
NH_4OH (25 %-ный раствор)	—	—	0,3—1,0	—	0,3—1,0
$KNaC_4H_4O_6$	—	—	—	—	40—45
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	—	—	—	4,8—6,2	—
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	—	—	—	4,4—6,0	—
$Na_4P_2O_7$	—	—	—	50—60	—
$H_3C_6O_7 \cdot 2H_2O$	—	—	—	10—15	—
H_3BO_3	—	—	—	4—5	—
t, °C	60—70	15—30	15—30	15—30	50—55
$i_к$, А/дм²	1,2—1,5	0,2—0,5	0,3—1,0	0,8—1,2	2—3
Сп, мм/мин	0,25—0,30	0,04—0,07	0,05—0,10	0,15—0,20	0,1—0,6
Аноды из сплавов	Л62	Л62	Л70	Л70	Томпак

фективно предотвращают диффузию азота в сталь, чем медные или оловянные покрытия. Бронзовые покрытия применяются в качестве антифрикционного материала. Бронзовые покрытия рекомендуются также для замены подслоя меди и в особенности никеля при защитно-декоративном покрытии.

Белая бронза (40—45 % олова) благодаря своему приятному серебристо-белому цвету, твердости и сопротивлению потускнению применяется для покрытия столовых приборов. Белая бронза тускнеет намного медленнее серебра и значительно более износостойка.

Наиболее применение для осаждения сплавов медь—олово нашли цианисто-щелочные электролиты (табл. 14).

В качестве анодов применяется бронза того же состава, что и катодный осадок. Для электролита № 6 рекомендуется также коррозионно-стойкая сталь 12Х18Н9Т или никель.

Из других покрытий сплавами меди известны составы электролитов для осаждения покрытий медь — свинец, медь — кадмий, медь — никель, медь — никель — цинк, медь — олово — цинк, применяемые как для защитно-декоративной отделки, так и для специальных целей

14. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения сплавов медь—олово

Компоненты электролита и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
CuCN	43	35	27—37	40	11	18—22	17
$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	11	38	30—55	20	90	100—125	112
$NaCN_{общий}$	41	54	—	65	27	—	34
$NaCN_{своб}$	15	15	—	20	16	—	15
NaOH	7,5	7,5	8—10	7,5	16	14—16	—
$KNaC_4H_4O_6$	—	—	—	—	—	—	37
$KCN_{своб}$	—	—	20—25	—	—	15—25	—
t, °C	65	65	60—70	60	65	60—70	65
$i_к$, А/дм²	2—3	3	1—3	0,1—8	3	1,5—30	3
pH	—	12,6	—	13	—	—	13,5
Содержание олова в сплаве, %	5	10	12	15	40	40	84

УДАЛЕНИЕ НЕДОБРОКАЧЕСТВЕННЫХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Для снятия медного слоя с поверхности деталей рекомендуется погружать их в растворы, содержащие органические (нитроароматические соединения) и неорганические окислители, составы которых приведены в табл. 15.

В качестве нитроароматических соединений в растворах № 1 и 2 можно использовать нитробензойную и нитробензолсульфоновую кислоты, нитрохлорбензол, нитроанилин и т. п.

При удалении медных покрытий следует учитывать, что по мере выработки составов растворов скорость растворения уменьшается.

Все указанные растворы пригодны для удаления медных покрытий со стали, а растворы № 3, 4 и 6, кроме того, и с поверхности цинковых сплавов.

15. Состав растворов и электролитов (г/л) для удаления медных покрытий и режимы работы

Компоненты электролитов и режи	№ раствора (электролита)					
	1	2	3	4	5	6*
Нитроароматические соединения	60	90	—	—	—	—
KaCN	120—160	—	—	—	90—95	—
NaOH	0—25	—	—	—	15	—
Диэтилентриамин	—	150	—	—	—	—
NH_4Cl	—	50	—	—	—	—
CrO_3	—	—	480	200—300	—	40—50
H_2SO_4	—	—	64	—	—	2—0,5
$(NH_4)_2SO_4$	—	—	—	60—100	—	—
t, °C	60—65	80	20—70	15—30	20—25	50—25
i_a, А/дм²	—	—	—	8—10	Напряжение 6 В	7—14
СР, мкм/ч	70—80	40	50 (20° С) 300 (70° С)	240 35 (без тока)	50 —	— —

* Отношение $C_{CrO_3} : C_{SO_4^{2-}} = 100 : 1$

Глава 6. НИКЕЛИРОВАНИЕ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Никелевые покрытия применяют в различных отраслях промышленности. Широкое использование никеля в гальванотехнике объясняется его физико-механическими и химическими свойствами. Никель — серебристо-белый металл с сильным блеском, имеет атомную массу 58,71; его отражательная способность в видимой части спектра 58—62%, плотность 8900 кг/м³, температура плавления 1452 °С, удельная теплоемкость 0,48×10^3 Дж/(кг·К), температурный коэффициент линейного расширения 12,5·10^{-6} $К^{-1}$, удельное электросопротивление 9,068·10^{-6} Ом·м. Никель ферромагнитен, обладает переменной валентностью (двух- и трехвалентный); его электрохимический эквивалент 1,095 г/(А·ч), стандартный потенциал равен —0,25 В. По отношению к воде и воздуху при обычной температуре очень устойчив. На никелевой жести при нагревании на воздухе появляются цвета побежалости вследствие образования тонкой твердой и эластичной пленки NiO.

Разбавленные кислоты действуют на Ni менее энергично, чем на Fe, однако он легко растворим в разбавленной HNO_3. Концентрированная HNO_3 пассивирует его. В растворах щелочей он устойчив при всех концентрациях и температурах. Обладает коррозионной устойчивостью в растворах некоторых органических кислот и минеральных солей.

Цели никелирования следующие: защита основного металла от коррозии, его декоративная отделка, повышение поверхностной твердости.

При толщине никелевого покрытия 0,125 мм основной металл детали уже предохраняется от воздействия промышленных газов и растворов; при менее сильной агрессивной среде достаточен слой толщиной 0,05—0,1 мм.

Толщина никелевых покрытий на различных металлах предусмотрена ГОСТ 9.073—77*.

Никелевые покрытия наносят на Fe, Cu, Ti, Al, Be, W и другие металлы и их сплавы.

Никель, являясь защитно-декоративным покрытием, в паре Ni — Fe может защищать Fe от коррозии только при условии полной беспористости покрытия, так как у него более положительный потенциал. Для получения беспористых покрытий применяют последовательное осаждение нескольких слоев одного и того же металла или другого металла из различных по составу электролитов. У многослойных покрытий поры каждого слоя обычно не совпадают с порами соседних слоев. Многослойные покрытия позволяют также снизить расход никеля в результате применения более дешевого металла, как, например, Cu.

Электроосаждение Ni всегда сопровождается значительной катодной и анодной поляризацией, которая зависит как от состава электролита, так и от режима ведения процесса. При пассивации анодов уменьшается концентрация ионов Ni в прикатодном пространстве, что приводит к снижению выхода по току. Введение ионов Cl в электролит снижает анодную поляризацию, так как ионы Cl, разряжаясь на аноде, растворяют пассивную пленку анода, тем самым снижают анодную поляризацию. Ионы Cl вводятся в виде $NiCl_2$, NaCl или KCl. В свою очередь, повышенное содержание Cl увеличивает растворимость анода, а это приводит к нестабильности работы ванны и увеличению pH в катодном пространстве. Поэтому повышенное содержание Cl^- также нежелательно, как и пониженное.

При электроосаждении Ni из кислых растворов наряду с Ni на катоде выделяется и H_2, за счет чего в прикатод-

ном пространстве повышается pH, а это может привести к образованию хрупких и шероховатых поверхностей Ni, что связано с соосаждением основных солей Ni.

С другой стороны, увеличение кислотности электролита приводит к снижению рассеивающей способности электролита и выхода по току ввиду расхода энергии на восстановление ионов H_2. Выделение последнего ухудшает свойства получаемых осадков. Образуется пористый шероховатый осадок с питтингом. Поэтому, как правило, никелирование проводят при pH электролита в пределах 4,0—5,5.

Чистоту никелевых электролитов поддерживают непрерывной фильтрацией, их селективной и периодической химической очисткой, а также зачеканиванием анодов.

Для стабильной работы анодов, т. е. для равномерного растворения анодов, их подвергают термообработке и придают эллиптическую или ромбовидную форму. Эти факторы сказываются на скорости растворения Ni, а поэтому и на качестве получаемых осадков.

Кроме того, применяются аноды в виде кусочков металла размером 25 × 25 × 5 мм. Эти аноды равномерно растворяются. Их помещают в титановые корзины, на которые надевают мешки из полипропиленовой ткани. Соотношение $S_a : S_к$ при электролизе необходимо поддерживать 2 : 1.

Для приготовления электролита никелирования необходимо чистую ванну промыть раствором 3—5 %-ной H_2SO_4 или HCl в течение 2—4 ч при температуре 50—60 °С. Слить раствор кислоты и ванну тщательно промыть деминерализованной водой. Залить ванну на ⅔ объема деминерализованной водой и подогреть до 70 °С. Засыпать в ванну необходимое количество H_3BO_3, растворить ее при перемешивании. Затем засыпать в ванну необходимое количество $NiSO_4 \times 7H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и растворить их при температуре 70 °С. Долить деминерализованную воду до уровня ванны и добавить блескообразующие добавки. Довести до необходимого значения pH электролита, добавляя $NiCO_3$ или H_2SO_4 порциями (порция карбоната никеля — 0,5 кг, порция H_2SO_4 — 200 мл).

ПРИМЕНЯЕМЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

На практике чаще всего используются кислыми электролитами, которые подразделяются на сернокислые, хлористые, сульфаминовокислые (сульфаматные), кремнефтористоводородные, борфтористоводородные и др.

Щелочные электролиты, используемые на практике, делятся на цитрат-ные, этилендиаминовые, тартратные и др.

Зависимость физико-механических свойств осадков никеля от состава электролита приведена в табл. 1.

Сернокислые электролиты, широко применяемые во многих отраслях промышленности, имеют разнообразный состав и режим работы ванн для получения покрытий с различными заданными свойствами. Эти электролиты весьма чувствительны к отклонениям от принятого режима работы ванны и к наличию посторонних примесей в электролите.

Основным компонентом сернокислых электролитов является $NiSO_4 \times 7H_2O$. Если концентрация $NiSO_4 \times 7H_2O$ не превышает 200 г/л, то для повышения электропроводимости электролита вводят Na_2SO_4 или $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, что способствует получению пластичных никелевых покрытий.

Скорость осаждения никеля определяют по табл. 2.

Для поддержания постоянства pH в электролит вводят H_3BO_3 или CH_3COONa. Если процесс ведется при более низком pH, то в качестве буферных добавок применяют фторсодержащие соединения (NaF, $Ni(BF_4)_2$).

В табл. 3 приведены наиболее часто применяемые электролиты, которые устойчивы в работе и при соблюдении режима работы и систематической очистке от вредных примесей могут использоваться в течение нескольких лет.

Во время электролиза для электролитов № 3 и 4 необходимо выполнять перемешивание, а для электролита № 4 и непрерывное фильтрование.

Для четкой работы ванны следует поддерживать постоянство состава электролита. Добавление сульфата никеля, борной кислоты и хлоридов

1. Состав никелевых электролитов и физико-химические свойства осадков

Электролит	Компоненты	C, г/л	pH	t, °С	$i_к$, А/дм²	HV	σ_p, МПа	Относительное удлинение, %
Сернокислый (Уоттса)	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ H_3BO_3	300 45 38	1,5—4,5	45—65	2,5—10	140—160	385	30
Твердого никелирования	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ NH_4Cl H_3BO_3	180 25 30	4,0—5,0	43—60	2—10	350—500	1050	5,8
Хлоридный	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ H_3BO_3	300 38	2,0	50—70	2,5—10	230—260	700	20
Хлоридно-сульфатный	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ H_3BO_3	200 175 40	3,0	35—50	1,2—5,4	130—150	450	23—33
Хлоридно-ацетатный	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ $Ni(C_2H_3O_2)_2$	135 105	4,5—4,9	30—50	2—10	350	1400	10
Фторборатный	$Ni(BF_4)_2$ HBF_4 H_3BO_3	75 37 30	2,0—3,5	40—80	4—10	183	520	15—30

производят с учетом данных химического анализа электролита.

Поддержание постоянства pH электролита проводится добавлением 3 %-ного раствора $NaOH$ или H_2SO_4.

Качество получаемых осадков ухудшается с накоплением в электролите таких примесей, как Fe, Zn, Cu, органические соединения. Допустимо содержание Fe более 0,1 г/л. Для его удаления из электролита последний подогревается до 50—60 °С с H_2O_2 при интенсивном перемешивании сжатым воздухом. Последующее подщелачивание раствора до pH 6,0 приводит к осаждению окисленного Fe в виде $Fe(OH)_3$, на поверхности которого адсорбируются органические примеси. Осадок отфильтровывают.

Содержание Cu недопустимо более 0,02 г/л. Для ее удаления применяют либо метод цементации посредством фильтрования электролита через слой порошкообразного Ni, либо электролит подщелачивают до pH 2,5—3 и при плотности тока до 0,1 А/дм² осаждают Cu на катод.

Zn при содержании его более 0,01 г/л осаждают добавлением меда или $Ca(OH)_2$, доводя pH до 6,1—6,3. Осаждение ведется при интенсивном перемешивании. При этом наряду с Zn осаждаются примеси Fe и Cu.

Для удаления органических соединений в ванну вводят измельченный древесный уголь из расчета 2—3 г/л.

Вводом дополнительных компонентов в сернокислые электролиты можно получать покрытия с индивидуальными свойствами.

ИХХТ АН Литовской ССР разработан процесс получения серебристо-матового никелирования Лимеда

2. Скорость осаждения никеля, мкм/ч

Плотность тока, А/дм²	Выход по току, %					
	50	60	70	80	90	95
0,5	3,1	3,7	4,4	5,0	5,6	5,9
1,0	6,3	7,4	8,7	10,0	11,2	11,8
2,0	12,7	14,9	17,6	20,0	22,4	23,6
3,0	18,8	22,3	26,2	29,9	33,6	35,6
4,0	25,1	29,8	34,9	39,9	44,8	47,5
5,0	31,4	37,2	43,7	49,8	56,0	59,0
10,0	62,8	74,5	87,3	99,7	112,0	118,0

3. Составы сернокислых электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита			
	1	2	3	4
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	70—75	140—150	140—200	400—420
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	—	—	30—40	—
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	40—50	80—100	60—80	—
H_3BO_3	25—30	25—30	25—40	25—40
NaCl	5—10	5—10	—	5—10
Na^+	—	—	—	2—3
t, °C	17—27	27—32	27—62	52—67
$i_к$, А/дм²	0,5—1,0	0,8—2	0,5—2	5—10
pH	5,6—5,8	5,0—5,5	5,2—5,8	2—3

НСМ-1. Осадки имеют мягкий бархатистый вид (велюр-никель).

При этом применяют электролит следующего состава (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	200—300
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30—60
H_3BO_3	25—35
органические сульфосоединения	1—3
композиция НИС-1	0,05—0,18

Режим осаждения: $i_к$ = 3-5 А/дм²; t = 50-60 °С

Для получения твердых и износостойких покрытий применяют электролит, содержащий соединения фосфора; поэтому осадки содержат до 10 % фосфора и обладают твердостью до 550. При нагревании до 300—400 °С в течение 1 ч твердость покрытия возрастает до 1000—1200. Коэффициент трения у этих покрытий по стали и чугуну на 30 % ниже, чем у хромовых покрытий.

Состав этого электролита следующий (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	180—200
H_3PO_3	40—45
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	25—30
NaH_2PO_3	5—10
H_3BO_3	20—30

Режим осаждения: $i_к$ = 8—12 А/дм²; t = 50—60 °С; pH 2—3

Сульфаминовые электролиты позволяют получать осадки с наивысшей прочностью сцепления со сталью; осадки получаются пластичные без внутренних напряжений.

Состав сульфаминового электролита следующий (г/л):

$Ni(H_2NSO_3)_2$	280—300
H_3BO_3	25—30
NaCl	12—15

4. Состав электролита (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита	
	1	2
$Ni(HSiF_6)_2$	400—700	—
$Ni(BF_4)_2$	—	300—400
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	25—50	10—15
H_3BO_3	30—40	10—15
pH	0,5—1	3,0—3,5
$i_к$, А/дм²	До 15	До 20
t, °С	20—50	45—55

смачивающее средство «Прогресс» или ОС-20, мл/л . . . . . 2—3
пиратолуолсульфамид . . . . . 1,5—2

Режим осаждения: $i_к$ = 5 А/дм²; t = 40—45 °С; pH 4—4,5

Из другого электролита этого типа можно получить никель с высокой скоростью осаждения. Состав электролита (г/л) следующий:

$Ni(H_2NSO_3)_2$	350—650
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	3—7
H_3BO_3	10—10

Режим осаждения: $i_к$ = 1—80 А/дм²; t = 35—65 °С; pH 3,5—4,5

Соотношения между температурой приведенного выше электролита, плотностью тока и скоростью осаждения следующие:

t, °С	3	40	45	50	55	60	65
$i_к$, А/дм²	1,1	7,7	4,3	8,1	13,5	17,8	21,9
СП, мм/ч	12	31	50	94	156	206	250

Борфтористоводородные и кремнефтористоводородные электролиты применяются для скоростного осаждения Ni. Получаемые осадки светлые и эластичные. В табл. 4 приведены составы этих электролитов.

5. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1		
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	140—200	240—300	330
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30—40	30—40	45
H_3BO_3	30—40	30—40	38
Na_2SO_4	60—80	—	—
pH	5,2—5,8	5,4—5,8	1,5—1,8
t, °С	20—35	40—60	45—60
$i_к$, А/дм²	1—2	2—3	2,5—10

Часто никель наносят в качестве подслоя, например, при хромировании. Электролит в этом случае имеет следующий состав (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	300
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	60
H_3BO_3	40
1,4-бутиндиол, мл/л	1,75
сахарин	1,0
фталимид, мл/л	0,12

Режим осаждения: $i_к$ = 5 А/дм², pH 4—4,8

Для получения матовых покрытий используют электролиты типа Уоттса. При всем их многообразии они по своему составу мало отличаются от стандартных (табл. 5).

Гальванические матово-никелевые покрытия не имеют посторонних включений, в них мало пор, они обладают высокой коррозионной стойкостью, которую можно сравнить лишь со стойкостью кованого никеля.

Матовый однослойный никель обычно наносят в том случае, когда необходимо защитить детали от коррозии без декоративной отделки.

БЛЕСТЯЩЕЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

Для получения защитно-декоративного покрытия на деталях, не требующих высокой антикоррозионной стойкости, применяют электролиты блестящего никелирования. Для этих покрытий характерны повышенные твердость и износостойкость.

Основные недостатки блестящих покрытий (в сравнении с матовыми) — сильное наводороживание гальванического осадка и покрываемого металла, большое количество примесей в осадке, повышенные значения внутренних напряжений и поэтому пониженная коррозионная стойкость с присущею склонностью осадка к растрескиванию. Несмотря на все эти недостатки, метод получения зеркально блестящих поверхностей широко распространен, так как при его применении отпадает трудоемкая операция механического полирования поверхности и значительно повышается плотность тока, приводящая к интенсификации гальванических процессов.

В качестве блескообразователей и выравнивателей широко используются сульфосоединения. При электроосаждении из сульфосоединений протекает ряд превращений, в результате чего в качестве конечного продукта образуется сульфамид Ni.

Добавка блескообразователей может приводить к резкому снижению степени наводороживания Ni. К таким добавкам относится сахарин.

Содержание серы в никелевых покрытиях сказывается на напряжении сжатия, на изменении внутренних напряжений, твердости осадка и других свойствах осажденного металла.

Наиболее широкое распространение получили сернокислые электролиты блестящего никелирования (табл. 6).

К сернокислым электролитам можно отнести еще раствор с высокой кроющей способностью, обеспечивающей блеск на покрытии и выравнивание в микрорельефе. Его состав следующий (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	260—320
H_3BO_3	30—40
пара толуолсульфамид	1,5—2
NaCl	10—12
фталевый ангидрид	0,2—0,3
смачивающее средство «Прогресс»	0,003—0,005
1,4-бутиндиол	1,0—1,5

Режим осаждения: $i_к$ = 2-4 А/дм²; t = 45+50 °С; pH 4,5—5

Электролит, обеспечивающий интенсивность процесса и позволяющий получать эластичные, хорошо сцепленные с основой блестящие выравненные покрытия, имеет следующий состав (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	240
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45
H_3BO_3	30
ацетанилид, бензолсульфамид	1—2
1,4-бутиндиол	0,2—0,6

Режим осаждения: pH 3,5—5,5; t = 18+50 °С; $i_к$ = 0,5+9 А/дм²

6. Составы сернокислых электролитов (г/л) блестящего никелирования и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	350—380	250—300	250—300	300—300	90	90	280—300	200—300	280—300	120—150	240	3,5—5,5
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	50—60	50—60	—	40—60	290	290	50—60	50—60	50—60	—	45	45—60
H_3BO_3	—	—	15—16	—	—	—	—	—	—	—	—	18—50
Сахарин	25—40	25—40	30—40	35—40	0,7—1,5	0,7—1,5	10—15	10—15	10—15	10—15	30	—
1,4-бутиндиол	0,1—2,0	1,0—2,0	0,2—0,5	0,7—1,5	0,7	0,7	30—40	30—40	30—40	30—40	—	0,2—0,6
НИБ-3 (100 %-ный)	0,1—0,7	0,3—0,7	—	—	—	—	1,0—1,5	1,0—1,5	1,0—1,5	—	—	—
Фталимид	0,08—0,12	—	—	0,09	0,08—0,1	—	—	—	—	—	—	0,4—0,7
NaF	—	—	—	—	—	—	0,08—0,12	—	—	—	—	—
Формальдегид	—	0,02—0,04	0,5—1,2	—	—	4,6 1,15	—	—	—	—	—	—
Хлорамин Б	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Натриевая соль 1,5-нафталиндисульфо-кислоты	—	—	2,0—2,5	—	—	2,0—4,0	—	—	—	—	—	—
Моющая жидкость «Прогресс» или препарат ОП-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ацетиленгликоль, бензосульфимид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Барбитуровая кислота	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
pH	4,0—4,8	4,3—4,8	4,5—5,5	4,0—4,8	4,0—4,8	4,0—4,8	4,0—4,8	5,8—6,8	4,0—4,8	20—30	3,5—5,5	—
i_k, А/дм²	3—6	8	2,5—3,5	4,0—6,0	4—6	4—6	4—6	2—3	4,5—8	0,03—0,9	4,0	—
t, °C	52—62	52—62	42—52	55—60	50—60	50—60	50—60	20—30	50—60	—	18—50	—

Примечание: 1. Электролиты № 1—3 рекомендуются ГОСТ 9.047—75. 2. Непрерывное перемешивание, фильтрование и селективная очистка электролитов являются обязательными.

7. Составы электролитов (г/л) блестящего никелирования

Компоненты электролита	Электролит		
	Лимеда НБ-1	Лимеда НБ-2	Лимеда НБ-3
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280—320	280—320	280—320
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	40—60	40—60	40—60
H_3BO_3	30—40	30—40	30—40
Сахарин	1,5—2,5	1,5—2,5	1,5—2,0
1,4-бутиндиол	0,12—0,2	0,02—0,03	0,05—0,2
НИБ-3 (30 %), мл	—	7,5—8,8	—
НИБ-3 (20 %), мл	—	—	5—10
НИБ-11	—	0,04—0,06	—
НИБ-12	—	—	0,0005—0,02

На основе хлористого никеля ИХХТ АН Литовской ССР разработан высокоэффективный электролит с хорошим блеском следующего состава (г/л):

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	300
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	80
сахарин	2—5
НИБ-3	0,8—1,0

Режим осаждения: i_k = 2÷8 А/дм²; t = 55÷65 °С.

Необходимы перемешивание и непрерывная фильтрация электролита.

ИХХТ АН Литовской ССР разработан ряд электролитов с добавкой НИБ, которые приведены в табл. 7.

Электролиты НБ-2 и НБ-3 применяются для никелирования сложнопрофилированных деталей. Электролит НБ-2 обладает высокой выравнивающей способностью.

В табл. 8 приведены составы и режим работы сульфаминовых электролитов для получения блестящих покрытий.

8. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита	
	1	2
Ni $(H_2NSO_3)_2$	300—400	400
Ni $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	—	0,237
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	12—15	—
H_3BO_3	25—40	30
Натрия лаурилсульфат	0,1—1,0	0,12
t, °C	52—62	50
pH	3,6—4,2	4,0
i_k, А/дм²	5—12	2,7

Осадки, полученные из этих электролитов, пластичные, с малыми внутренними напряжениями.

Электролит № 1 утвержден ГОСТ 9.047—75.

МНОГОСЛОЙНОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

К комбинированным никелевым покрытиям относятся биникель, триникель и силникель. Эти покрытия обладают более высокими защитными свойствами вследствие электрохимического взаимодействия отдельных никелевых слоев, входящих в комбинированное покрытие.

Механическая защита основного металла обусловлена различными структурами слоев никеля.

Биникель — двухслойное никелевое покрытие. Первый слой полублестящий столбчатой структуры без включения серы. Он должен быть малонапряженным, по возможности максимально сглаженным, иметь незначительное число пор. Второй слой ламинарной структуры, блестящий, который содержит серу и поэтому более хрупкий.

Электрохимический потенциал верхнего слоя отрицательнее нижнего. Верхний слой выполняет роль анода по отношению к нижнему, тем самым защищая покрытие от коррозии.

Для нанесения нижнего полублестящего слоя используется электролит следующего состава (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	250—280
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	40—50
H_3BO_3	30—40

1,4-бутиндиол	0,15—0,3 или
1,4-бутиндиол (35 %-ный)	до 0,3—0,4 мл/л
калий бифтолат или сульфосалициловая кислота	0,1—1,0
формалин (40 %-ный)	0,3—0,8 мл/л

Режим осаждения: $i_к$ = = 2÷7 А/дм²; t = 50÷60 °С; pH 4,0—5,0.

Необходимы воздушное перемешивание и непрерывная фильтрация; нанесение второго слоя можно проводить без промежуточного промывания.

Второй слой наносится из обычного электролита блестящего никелирования и содержит около 0,08—0,1 % S. Хрупкость и повышенные внутренние напряжения верхнего слоя компенсируются эластичностью нижнего слоя.

ИХХТ АН Литовской ССР разработан процесс двухслойного никелирования с заполнителем Лимеда HD_2, являющийся одной из наиболее простых и экономически выгодных разновидностей многослойного никелирования, которые обеспечивают высокую коррозионную стойкость никелевых и никель-хромовых покрытий. Осаждение второго слоя никеля проходит в присутствии каолина.

Состав электролита (г/л) следующий:

	Полублестящее никелирование	Блестящее никелирование
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	250—300	250—300
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	40—50	40—50
или NaCl	10—15	10—15
H_3BO_3	35—40	35—40
формалин (40 %-ный), мл/л	0,25—0,6	—
сахарин	—	1,5—2,0
1,4-бутиндиол (в пересчете на 100 %-ный)	—	0,15—0,3
каолин КРХС	—	0,2—1,0
Режим осаждения:		
pH	4,2—5,0	4,0—4,8
t, °С	40—50	50—60
$i_к$, А/дм²	2—5	2—6
$i_а$, А/дм²	До 2	До 1,5

Процесс проводится при перемешивании сжатым и очищенным от пыли воздухом.

При равной толщине покрытий двухслойные покрытия значительно отличаются от однослойных повышенной коррозионной стойкостью (обычно первый слой Ni имеет толщину, составляющую от 50 до 70 % общей толщины покрытия).

Триникель — трехслойное никелевое покрытие. Такое никелирование — один из самых современных и эффективных способов нанесения блестящих никелевых покрытий. Эти покрытия отличаются высокой коррозионной стойкостью, обусловленной разностью потенциалов между средним высокосернистым слоем и прилегающими нижним и внешним слоями никеля.

Процесс осуществляется в три стадии. Сначала наносится нижний полублестящий слой Ni. Толщина этого слоя составляет ~1/3 толщины всего никелевого покрытия. Затем без промежуточных промывок осаждается второй (средний) слой из обычного электролита никелирования, в составе которого имеются специальные серосодержащие добавки, способствующие включению в промежуточный слой от 0,10 до 0,20 % S. При незначительной толщине средний слой (1—2 мкм) вследствие того, что он является анодом по отношению к верхнему и нижнему слою, делает трехслойное никелевое покрытие выгодно отличающимся от обычных блестящих и двухслойных никелевых покрытий своей более высокой коррозионной стойкостью.

Третий слой осаждается из любого применяемого электролита блестящего никелирования до достижения общей толщины покрытия 18—20 мкм.

Ниже приведен состав электролита (г/л) для получения среднего слоя при трехслойном покрытии:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280—300
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	40—60
H_3BO_3	25—40
парабензолсульфамид	0,1—0,15
сахарин	0,5—0,6

Режим осаждения: $i_к$ = = 2,5÷3,5 А/дм²; t = 50÷60 °С; pH 4,2—4,7.

Силникель — композиционное покрытие, получающееся соосаждением никеля и мелкодисперсных частиц, которые могут быть как электропроводными, так и неэлектропроводными. Соосаждение происходит вследствие захвата частиц растущими слоями металла. При последующем хромировании композиционного никелевого покрытия образуется микропористое хромовое покрытие. При этом происходит увеличение поверхности обнаженного Ni и понижается анодная плотность коррозионного то-

ка. Таким образом, растворение никеля происходит в поверхностном слое, не проникая в глубь покрытия, что значительно улучшает защитные свойства системы. В качестве мелкодисперсных частиц применяют различные вещества, в том числе — каолин, бентонит, карбиды кремния, хрома, вольфрама, оксиды кремния, алюминия, бориды, нитриды и т. п. Получаемое покрытие содержит до 10 % (и более) включенных частиц. Ниже приведены составы (г/л) наиболее распространенных электролитов силникелирования.

1. Лимеда НС-1:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	260—280
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	40—60
H_3BO_3	30—35
сахарин	0,7—1,2
1,4-бутиндиол	0,2—0,3
каолин (высокодисперсный)	0,3—2,0

Режим осаждения: $i_к$ = = 2÷8 А/дм²; $i_а$ = 2,5 А/дм²; t = = 50÷60 °С, pH 3—4,8.

2. Лимеда НС-2:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280—320
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	40—60
H_3BO_3	30—35
сахарин	1,5—2,5
1,4-бутиндиол	0,15—0,3
каолин КРХС	1—20
аэросил А-380	0,1—2

Режим осаждения: $i_к$ = = 2÷7 А/дм²; $i_а$ = 2 А/дм²; t = 50÷60 °С; pH 3—3,4.

Перемешивание электролита — это интенсивный барботаж чистым сжатым воздухом. Фильтрация электролита с каолином и аэросилом проводится лишь при профилактической его очистке. Аноды можно применять как углеродистые непассивирующиеся никелевые, так и кусковые электролитические. Присутствие аэросила А-380 в электролите Лимеда НС-2 способствует более равномерному распределению частиц в силникелевом покрытии и соответственно микропор в хромовом слое.

При применении никелевых анодов, содержащих уголь, pH электролита необходимо поддерживать в интервале 3,0—3,4. При применении анодов (кусковых), загруженных в титановые корзины и защищенных полипропиленовой тканью, pH электролита может быть равен 3,0—4,8.

ЧЕРНОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

При введении соли цинка в никелевый электролит можно получить осадки черного цвета. Черное никелирование применяют для увеличения светопоглощения у покрываемых объектов. Такие покрытия применяют в оптической промышленности, в некоторых специальных отраслях машиностроения, а также для придания детали декоративного вида.

Черное никелирование имеет ряд недостатков — низкие показатели коррозионной стойкости, пластичности и прочности сцепления с покрываемыми деталями. Поэтому предварительно на детали наносится слой Cu или светлого Ni.

Растворы для черного никелирования могут быть приготовлены на основе общепринятых никелевых электролитов (табл. 9) с добавлением солей Zn.

Постоянство pH поддерживается 3 %-ным раствором H_2SO_4 или $ZnCO_3$.

9. Составы электролитов (г/л) и режимы работы

Компоненты электролита и режим	№ электролита 1	2	3
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	50—60	70—75	100—110
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	—	40—50	55—60
$(NH_4)_2SO_4$	15—20	—	55—85
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	20—25	20—25	35—40
H_3BO_3	—	20—25	—
$Co_2H_2(OH)(CO_3H)_3$	2—3	—	—
NaCl	—	5—10	—
NH_4CNS	15—20	15—20	—
$i_к$, А/дм²	0,1—0,15	0,1—0,15	0,05—0,15
pH	5—5,5	5,2—5,8	5,6—5,8
t, °С	18—25	18—25	20—30

В оптической промышленности для получения черного никелевого покрытия используют электролит следующего состава (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	65—75
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	30—40
$NiSO_4(NH_4)_2SO_4$	45—60
$NaCNS$	15
H_3BO_3	25

Режим осаждения: $i_к$ = 1,0 ÷ 1,5 А/дм²; t = 45÷55 °С; аноды раздельные; $S_{Ni} : S_{Zn}$ = 1 : 1.

Черные никелевые покрытия можно получать из сульфаматного электролита следующего состава (г/л):

$Ni(H_2NSO_3)_2$	20—495
$Zn(H_2NSO_3)_2$	5—120
$NH_4H_2NSO_3$	10—460
тиоцианат натрия	1—50

Режим осаждения: $i_к$ = 0,1÷0,4 А/дм² с перемешиванием до 2,3 А/дм²; t = 19÷47 °С; pH 2,6—6,1.

ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

Химические никелевые покрытия намного тверже электрохимических, что видно из следующих данных:

	HV
Тип покрытия	
Электрохимическое	150—220
Электрохимическое твердое	380—480
Химическое фосфорсодержащее:	
необработанное	500—700
термообработанное	850—950
Химическое борсодержащее:	
необработанное	650—750
термообработанное	1000—1100

Предел прочности при растяжении у них выше. Расширение очень незначительно. Названные выше и другие свойства во многом зависят от содержания P и B в осажденных никелевых сплавах, а значит, и от типа ванн и режимов осаждения.

В водных растворах ванн должны содержаться соединения, поставляющие ионы никеля, а также восстановитель, который способствует восстановлению ионов никеля до металлического состояния. При обычных условиях оба компонента не реагируют между собой.

Осаждение металла начинается с введением катализатора в поддерживается им. С удалением катализатора реакция восстановления заканчивается.

Каталитическими свойствами обычно обладает деталь, на которую наносится слой металла. Саморазложение катализатора является функцией pH и температуры раствора.

При химическом никелировании предпочтение отдается таким восстановителям, как NaH_2PO_2, соединениям борводорода (боранат натрия и некоторые другие соединения), а также гидроксиламину, из которого Ni осаждается с наименьшим количеством примесей.

В настоящее время более широко применяют гипофосфитные ванны.

Осаждение никеля может производиться как из кислых, так и из щелочных растворов. Щелочные растворы отличаются высокой устойчивостью, простотой корректировки состава раствора. В этих растворах не наблюдается саморазряда, т. е. мгновенного выпадения порошкообразного никеля. Эти растворы пригодны к длительной эксплуатации.

Для оптимального осаждения Ni рекомендуется поддерживать определенное соотношение Ni и NaH_2PO_2 с учетом того, что на 1 г осажденного Ni расходуется 4—5 г NaH_2PO_2.

Наиболее распространенные составы ванн химического никелирования и режимы обработки деталей в них приведены в табл. 10.

Катализаторами при химическом осаждении никеля из гипофосфитных ванн являются все металлы восьмой группы периодической системы (кобальт — только в щелочных растворах), а также Al, Be и Ti. Эти металлы можно никелировать без дополнительных операций.

Такие металлы, как Cu, Ag, Au, не обладают каталитическими свойствами, и их можно никелировать после предварительной подачи короткого импульса тока катода.

Сплавы подвергаются химическому никелированию, если в них главным компонент подвергается никелированию. К ним относятся латунь, бронзы и другие медные сплавы, а также алюминиевые.

Если химическое покрытие нежелательно, то его удаляют раствором разбавленной HNO_3 (1 : 1).

10. Составы растворов (г/л) химического никелирования и режимы работы

Компоненты раствора и режим	№ раствора 1	2	3	4	5	6	7
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30	45	24	30	30	40—50	—
NaH_2PO_2	10	20	42	30	10	10—20	8—10
Ацетат натрия	10	—	—	—	50	—	10—12
Цитрат натрия	65	50	40	100	—	40—50	—
$NH_3 \cdot H_2O$	—	40	—	—	—	До синей окраски	—
NH_4Cl	—	—	—	50	—	45—55	—
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	—	20	—	—	—	—	28—30
$AlCl_3$	—	50	27	—	—	—	—
pH	5,0	8—9	8—9	8—10	4—6	—	4—4,5
t, °С	82—92	50—90	45—50	90	90	80—88	90—92

ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Сплавы никель-кобальт обладают высокой химической стойкостью. Они устойчивы к коррозии, имеют декоративный внешний вид, обладают повышенной твердостью и сопротивлением износу. Эти сплавы применяются для магнитной записи звука вследствие специфических магнитных свойств.

Для осаждения магнитных покрытий Ni — Co применяют следующий электролит (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	130—140
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	110—120
H_3BO_3	20—30
KCl	10—15

Режим осаждения: $i_к$ = 1÷1,5 А/дм²; t = 50÷60 °С; pH 4,0—5,0; аноды из сплава Ni — Co с содержанием кобальта 40—50 %.

Для нанесения защитно-декоративного покрытия Ni — Co используют электролит следующего состава (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	20—25
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	10—15
$NaHCO_3$	30—35
H_3BO_3	30—40
$(NH_4)_2SO_4$	2,5
формальдегид (40 %-ный)	1,0

Режим осаждения: $i_к$ = 4÷6 А/дм²; t = 60÷70 °С; аноды из сплава Ni — Co. Кислоты H_3BO_3 и $NaHCO_3$, выполняют функцию буфера для поддержания pH 4,5. $(NH_4)_2SO_4$ повышает блеск покрытия.

Кроме того, применяют электролит, состав которого следующий (г/л):

$Ni(NH_2SO_3)_2$	425—435
$Co(NH_2SO_3)_2$	24—26
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	4—10
H_3BO_3	30—35
натрия лаурилсульфат	0,1—0,5

Режим осаждения: $i_к$ = 5÷10 А/дм²; t = 50÷55 °С; pH 3,5—3,8.

Получаемые сплавы с содержанием никеля 70—80 % и кобальта 20—30 % имеют следующие физико-механические характеристики: микротвердость 420—510; предел прочности 1,2—1400НПа; предел упругости 1,0—1100НПа; предел текучести 1,2—1400НПа; относительное удлинение 3,7—4,6 %.

Данный состав электролита и режим осаждения могут использоваться для осаждения магнитомягких покрытий на детали, являющиеся носителями информации в магнитных барабанах, дисках, лентах.

Раствор для химического осаждения сплава Ni — Co с добавлением двуокиси германия наряду с коррозионной устойчивостью осадков обеспечивает его более низкую температуру плавления. Состав электролита следующий (г/л):

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	25—30
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	25—30
$NH_4H_2PO_4$	12—15
лимоннокислый аммоний	85—100
NH_4Cl	50—60
GeO_2	0,5—1,0
$NH_3 \cdot H_2O$ (25 %-ный)	До pH 8,5—9,0

Сплав никель—железо используется в качестве подслоя при нанесении никелевых покрытий, антикоррозионно-декоративного покрытия, а также при содержании железа в сплаве меньше 40 % как покрытие со специальными магнитными свойствами

11. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения сплавов никель — железо

Компоненты электролита и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	212	360	—	125—200	75	37,5	50—80
$FeCl_2$	—	—	1,7	—	—	—	8—40
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	22	30	—	15—32	9,5	20	—
$(NH_4)_2C_2H_2O_4$	—	—	—	—	—	—	24—48
$FeCl_3 \cdot 4H_2O$	2,5	—	—	—	—	—	—
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	15	—	72	30	75	37,5	—
H_3BO_3	25	8	—	—	45	30	—
NaCl	—	59	—	—	—	—	—
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	120	71	—	—	—	—	—
Салицилат натрия	—	—	17	—	—	—	—
$N(CH_2COO)_3 \cdot 4H_2O$	—	—	—	22,5—89	—	—	—
Аскорбиновая кислота	—	0,5—0,7	—	0,6	0,6	—	—
Лимонная кислота	1,6	—	—	—	—	25	—
Сахарин	0,7	—	530	—	—	—	200—500
Формальдегид	1,2—1,5	—	—	1,8	1,8	1,8	—
Поливинилпирролидон	—	—	—	—	—	—	—
Пропаргиловый спирт	—	—	—	0,05	0,05	0,05	—
1,4-бутиндиол или	—	—	—	—	—	0,05	0,3—0,6
1-фенил-бутин-2-диол-1,4	—	—	—	—	—	—	0,06—0,13 или 0,1—0,3
Содержание железа в сплаве, %	~20	~20	~20	10—35	~20	20—35	>30
pH	—	2,0—2,5	9,4	1,4—3,2	3,2	3,2	8—11
i_k, А/дм²	5	4	8	5—25	5	5—7	2—20
t, °C	20—50	55	50	50—70	50	50	20—60

и другими заданными свойствами (табл. 11).

Осаждение сплава никель — железо осуществляется, как правило, при перемешивании, что обеспечивает получение однородных осадков и дает возможность проводить процесс при более высоких плотностях тока и увеличивать содержание железа в осадке. Однако следует учитывать, что перемешивание способствует питингообразованию и увеличению скорости окисления двухвалентного железа.

Сплав никель—цинк. С увеличением содержания никеля в сплаве твердость последнего возрастает по сравнению с твердостью чистого цинка.

Сплав, состоящий из 50 % Ni и 50 % Zn, имеет более высокую коррозионную стойкость по сравнению с цинковыми покрытиями. Эти сплавы обеспечивают анодную защиту стальным деталям. Покрытия получаются блестящими. Такие покрытия можно получать из электролита следующего состава (г/л):

NH_4Cl	200—250
ZnO	15—17
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	25—40
H_3BO_3	20—25
декстрин	5—10

Режим осаждения: i_k = 1—2 А/дм²; t = 15—20 °C; pH 6,3—6,7; аноды раздельные; S Ni : S Zn = 1 : 1.

Находит применение электролит следующего состава (г/л):

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	75—125
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	25—75
$(NH_4)_2SO_4$	35—40
$NH_3 \cdot H_2O$, мл/л	250

Режим осаждения: i_k = 1—2 А/дм²; t = 15—20 °C; аноды из сплава никель—цинк.

Получаемые покрытия имеют хорошее сцепление с основой и блеск, а также не имеют пор. Обладают повышенными защитными свойствами.

Можно использовать электролит, состав которого следующий (г/л):

$ZnCl_2 \cdot 6H_2O$	50—200
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	10—150
NH_4Cl	50—250
CH_3COOH	5—40
полиэтиленгликоль	5—15
карбонилсодержащее вещество	0,5—3,0

Цинк — никелевый сплав используется в качестве подслоя на стальных деталях перед нанесением хромникелевых покрытий.

Сплав никель—хром. Осадки можно получать из электролита следующего состава (г/л):

H_2CrO_4	350—400
$NiSO_4$	60—100
H_2BO_3	20—25

Режим осаждения: i_k = 50÷60 А/дм²; t = 65÷70 °C. Осадки получаются полублестящими; они содержат 15—20 % Ni и имеют HV = 700÷800.

Сплав никель—олово. Декоративное хромирование с подслоем никеля и меди можно заменить на покрытие сплавом Ni — Sn. Кроме того, это покрытие может применяться взамен лужения. Содержание Ni в сплаве 30—40 %. Сплав, состоящий из 35 % Ni и 65 % Sn, можно получать из электролита следующего состава (г/л):

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	250—300
$SnCl_2$	40—50
NH_4F	60—65
хлоралгидрат	1

Режим осаждения: i_k = 0,5÷4,0 А/дм²; t = 50÷55 °C; pH 4,5. В качестве анодов применяют Ni. Можно также использовать аноды, содержащие 30 % Ni и 70 % Sn, полученные термическим путем.

Сплав Ni — Sn можно получать также из пирофосфатного электролита следующего состава (г/л):

$Sn_2P_2O_7$	20—22
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45—50
пирофосфат калия в пересчете на $P_2O_7^{4-}$	130—135
цитрат аммония	10

Режим осаждения: i_k = 0,5÷6 А/дм²; t = 60 °C; pH 8,5—9,2

НЕПОЛАДКИ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Возможные неполадки при никелировании и способы их устранения приведены в табл. 12.

Некачественные никелевые покрытия можно удалять электролитическим методом с применением электролита следующего состава (г/л):

H_2SO_4	500
глицерин	7,5

Режим растворения: i_k = 5 А/дм², t = 20 °C. Анодом служит деталь с некачественным покрытием, катодом — свинец.

После удаления никеля детали тщательно промывают и просушивают.

12. Неполадки при осаждении никеля и способы их устранения

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Слабый блеск	Недостаточное содержание блескообразующей добавки Низкое значение pH Низкая плотность тока	Откорректировать электролит по анализу Откорректировать pH электролита Повысить плотность тока
Хрупкий осадок	Высокое значение pH Загрязнение железом Органические загрязнения Избыток перекиси водорода в растворе Высокая плотность тока Завышенная концентрация борной кислоты Избыток блескообразователей Плохая промывка покрываемых деталей	Подкислить электролит Селективно очистить электролит Химическая очистка электролита Устранить избаток перекиси водорода подогревом Снизить плотность тока Проверить и откорректировать концентрацию борной кислоты Проверить и снизить концентрацию блескообразователя при помощи активированного угля или проработкой током Проверить промывку
Питтинг	Ванна загрязнена органическими примесями Завышенная плотность тока Низкое значение pH Слабое перемешивание Низкая температура Заниженная концентрация борной кислоты	Провести очистку ванны активированным углем или перманганатом калия Постепенно снизить плотность тока Откорректировать pH Усилить перемешивание Подогреть электролит Откорректировать концентрацию борной кислоты

Продолжение табл. 12

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Темный цвет осадка	Ванна загрязнена медью, никелем или железом Завышенное значение pH электролита	Провести селективную очистку Откорректировать pH
Отслаивание никеля от основы	Плохая подготовка поверхности Наличие свинца в электролите	Повторить подготовительные операции Провести селективную очистку электролита
Расслаивание никеля при многослойном никелировании	Пассивация никелевого слоя, предварительно нанесенного Завышенная концентрация буттиндиола	Уменьшить межоперационное время нахождения деталей на воздухе, проверить контакты Произвести химическую очистку или разбавить электролит
Шероховатость осадков	Завышенная плотность тока Механические загрязнения Плохая промывка Загрязнение электролита анодным шламом Низкая концентрация никеля в электролите Заниженная температура электролита Загрязнение электролита алюминием и железом	Снизить плотность тока Усилить фильтрацию Улучшить промывку Заменить анодные чехлы Добавить сернокислый никель по анализу Установить необходимую температуру ванны Удалить из раствора алюминий и железо снижением кислотности раствора и фильтрацией
Шелушение осадка никеля	Присутствие в электролите окислителей Присутствие в электролите солей хрома	Обработать электролит активированным углем и прокипятить Заменить электролит
Низкая рассеивающая и кроющая способность электролита	Плохая электропроводимость электролита Органические и неорганические загрязнения Плохие контакты Недостаточная площадь анодов Завышенная плотность тока	Проверить и откорректировать концентрацию хлора в электролите Провести очистку электролита Последовательно проверить все контакты Проверить соотношение площади анода к покрываемой поверхности. Увеличить площадь анодов Постепенно понизить плотность тока

Глава 7. ХРОМИРОВАНИЕ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Хром — элемент 6-й группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его атомный номер 24, атомная масса 51,99. До хрома ни один элемент периодической системы не выделяется электролизом из водных растворов.

Физические свойства хрома следующие: температура плавления 1890—1900 °С; температура кипения 2500 °С, плотность (при 20 °С) 6,9—7,2 г/см³; температурный коэффициент линейного расширения (при 20 °С) 6,6·10⁻⁶ К⁻¹; удельная теплоемкость 0,46·10³ Дж/(кг·К).

Соединения шестивалентного хрома являются сильными окислителями. Хромовый ангидрид при растворении в воде образует смесь полихромовых кислот. В разбавленном растворе образуется $H_2[CrO_4]$, при средней концентрации — $H_2[CrO_3(CrO_4)]$. При дальнейшем увеличении концентрации образуются $H_2[CrO_3(CrO_4)_2]$ и $H_2[CrO_3(CrO_4)_3]$. Все хромовые кислоты относятся к сильным; по мере усложнения их состава степень их диссоциации в разбавленных растворах возрастает. При 25 °С константы диссоциации хромовой кислоты по первой и второй ступеням составляют соответственно $1{,}8\cdot10^{-1}$ и $3{,}20\cdot10^{-7}$.

Оксид Cr_2O_3 обладает амфотерными свойствами. Соединения Cr^{2+}, обладающие основными свойствами, неустойчивы.

Электрохимический эквивалент хрома при расчете на превращение шестивалентных ионов составляет 0,3235 г·А/ч или 0,0898 мг·А/с.

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных процессов для соединений хрома имеют следующие значения:

Реакция	Стандартный потенциал, В
$HCrO_4^- + 7H^+ + 6e \rightarrow Cr + 4H_2O$	0,303
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12e \rightarrow 2Cr + 7H_2O$	0,294
$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$	1,350
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,333
$Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$	−0,407
$Cr^{2+} + 2e \rightarrow Cr$	−0,744
$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	−0,913

Сведения о химической стойкости хрома даны в табл. 1.

Теория хромирования. Электролитическое осаждение хрома в практических целях осуществляется исключительно из растворов H_2CrO_4, т. е. из растворов, в которых хром шестивалентен. Многочисленные попытки создать промышленно полезный электролит на основе соединений Cr^{3+} практически не привели к положительным результатам, особенно для получения толстых износостойких покрытий.

Несмотря на то, что по термодинамическим данным хром должен выделяться из растворов CrO_3 электрохимическим путем, на самом деле при электролизе этих растворов протекает только одна реакция — восстановление ионов водорода. Осаждение хрома протекает только в присутствии добавки — постороннего аниона, каковым чаще всего является SO_4^{2-}.

Для этой цели могут быть использованы также анионы и некоторых других кислот, например, — F^- и SiF_6^{2-} (рис. 1). Во всех этих случаях максимальное значение выхода хрома по току достигается при определенном соотношении между концентрацией H_2CrO_4 и постороннего аниона, близком к 100 : 1. При этом максимальный выход хрома по току из электролита,

1. Хими ск а я стойкость хрома

Н органически с ы и щелочи	ХСТ	Газы и прочие агрессивные вещества	ХСТ	Органические кислоты и соединения	ХСТ
H Cl	—	NH_3	○	$_3COOH$	—
H SO_4	○	SO_2	○	и ная кислота	—
HNO	○	CO	○	Cl $_3COOH$	+
H PO_4	○	CO_2	○	I HCOOH	+
H F	+	Cl вл жный	+	HOCH$_2$COOH	+
HBr		Cl сухой (до 260 С	○	$_2H(COOH)_2$	
$HClO_4$	+	O_2 (до 1200° С)	○	H_2 $_3O_4$	○
HC O_2	+	CS_2	○	О г оная кислота	○
H $_2O_2$		S (до 300° С)	○	П ь ная оная кис- от	○
H_2CrO_4	—	S_2Cl_2	○	Ст ринов я кис от	○
H	—	Cl	○	Ароматические ны дер	○
H_2SO_4 + HNO_3	○	SO_2^{2-}	○	Ф н ли	○
NaOH, KOH		SO_3^{2-}	○	I рючесмазочные тер ы	○

Примечание. Принятые обозначения: ○ — очень — не начинается; «+» медленно разрушается; « » неустойчив

содержащего сульфат, не превышает 12—13 %. Остальной ток расходуется на процесс неполного восстановления H_2CrO_4 ($Cr^6 \rightarrow Cr^{3+}$) и выделение водорода.

Поляризационная кривая, отражающая процесс восстановления H_2CrO_4, имеет три ветви, соответствующие (рис. 2): *1* — процессу неполного восстановления хрома ($Cr^6 \rightarrow Cr^3$); *2* — процессу формирования катодной пленки; *3* — одновременному протеканию трех электрохимических процессов $Cr^6 \rightarrow Cr^{3+}$; $Cr^6 \rightarrow Cr$; $H^+ \rightarrow {}^1/_2H_2$.

Процесс восстановления хрома до металлического состояния протекает по стадиям по-видимому, через Cr^{2+} или Cr^{3+}. Предельный ток $i_{пред}$ для

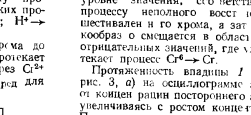


Рис. 1. Влияние концентрации постороннего аниона (C_a) на выход по току:
1 — SO_4^{2-}; *2* — F^-; *3* — SiF_6^{2-}

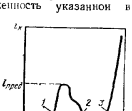


Рис. 2. Поляризационная кривая

процесса неполного восстановления увеличивается при увеличении концентрации посторонного аниона.

При включении тока в первый период электролиза на поверхности катода формируется катодная пленка. Это наблюдается на осциллограммах потенциал — время, а также при микроисследовании катодного процесса (рис. 3). При включении тока потенциал вначале устанавливается на уровне значения, соответствующего процессу неполного восстановления шестивален и го хрома, а затем скачкообразно смещается в область более отрицательных значений, где уже протекает процесс $Cr^6 \rightarrow Cr$.

Протяженность впадины *1 2* (см. рис. 3, *а*) на осциллограмме зависит от концентрации постороннего аниона, увеличиваясь с ростом концентрации. Про яженность указанной впадины

сокращается при увеличении плотности тока.

Катодная пленка имеет к . однородную природу. Ее состав существенно отличается от состава электролита. Она содержит 65—67 % Cr^6, 22—23 % Cr^{3+} и 10—12 % ионов SO_4^{2-}. Состав катодной пленки не зависит от состава электролита и от содержания ионов SO_4^{2-}.

Катодная пленка, имеющая толщину ~0,1 мкм, выполняет в процессе электроосаждения следующие основные функции:

вызывает сдвиг потенциала до значений, при которых протекает процесс восстановления H_2CrO_4 до металла;

является своеобразным барьером, отделяющим промежуточные продукты восстановления H_2CrO_4 от основной массы электролита, обладающего высокой окислительной способностью, т. е. стабилизирует промежуточные продукты восстановления;

определяет процесс электрокристаллизации и формирования структуры хрома, обеспечивая получение блестящих покрытий без каких-либо специально для этой цели вводимых в электролит блескообразователей.

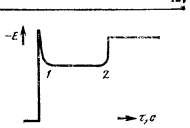
Толщина катодной пленки увеличивается с увеличением концентрации постороннего аниона.

Существует две гипотезы, объясняющие роль посторонних анионов в электролите хромирования.

посторонний анион, в частности SO_4^{2-}, является ионом-активатором и вызывает активацию катодной поверхности. В отсутствие этих ионов в чистой H_2CrO_4 процесс выделения хрома не протекает, поскольку электрод покрывается гидроксидом Cr^{3+}, препятствующим полному восстановлению H_2CrO_4;

посторонние анионы образуют с H_2CrO_4 реакционноспособные комплексы, обладающие большей способностью к восстановлению, чем чистая H_2CrO_4. Эти комплексы (хромато-сульфатные), по-видимому, представляют собой соединения типа гетерополикислот.

Вторая гипотеза имеет ряд существенных экспериментальных подтверждений. В частности, в отсутствие ионов SO_4^{2-} в растворе H_2CrO_4 резко усиливает ее агрессивное воздействие к ри у ме ал ов. Кроме того, H_2CrO_4, содержащая посторонние



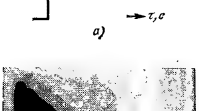


Рис. 3. Осциллограмма потенциал — время (*а*) и катодная пленка на катоде-пластине (*б*) (×30)

анионы, способна восстанавливаться атомарным водородом, и т. д.

Исходя из представления о том, что роль SO_4^{2-} (или других анионов) состоит в образовании реакционноспособных комплексов, некоторые явления, наблюдаемые при восстановлении H_2CrO_4 в присутствии посторонних анионов, можно объяснить следующим образом.

Зависимость выхода хрома по току от концентрации постороннего аниона (см. рис. 1) определяется, с одной стороны, увеличением концентрации реакционноспособных комплексов (восходящая ветвь кривой) и с другой — утолщением катодной пленки, затрудняющим проникновение к поверхности элек рода разряжающихся частиц (нисходящая ветвь кривой). Рост концентрации разряжающихся частиц при увеличении концентрации посторонних анионов объясняет увеличение предельного тока $i_{пред}$ на поляризационной кривой (см. рис. 2) и увеличение протяженности впадины *1—2* на осциллограмме (см. рис. 3, *а*).

Основные типы осадков. Промышленное использование хромовых покрытий определяют высокие декора-

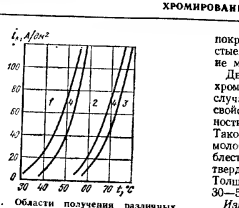


Рис. 4. Области получения различных хромовых покрытий:

1 — серые грубошишковатые; *2* — блестящие; *3* — молочные; *4* — переходные зоны

тивные качества (зеркальный блеск), химическая стойкость, низкий коэффициент трения (0,05—0,16), высокая твердость *HV* 750—1200, износостойкость (повышение износостойкости по сравнению со сталью в 2—20 раз).

В зависимости от условий электролиза различают три типа хромовых покрытий (рис. 4): серые, обладающие низкими физико-химическими свойствами и не находящие практического применения; блестящие, отличающиеся высокими значениями твердости и износостойкости; молочные, наименее пористые и наиболее пластичные.

По функциональному назначению хромовые покрытия делятся на защитно-декоративные, коррозионно-стойкие, износостойкие и антифрикционные.

Защитно-декоративные покрытия могут быть: блестящими, которые наносятся по подслою меди и никеля и имеют толщину 0,25—1 мкм; матово-блестящими, которые применяются для отделки инструмента, оптической аппаратуры и т. д.; их часто получают путем придания поверхности основного металла соответствующей шероховатости; черными и цветными, которые наносятся из электролитов специального состава (см. с. 138); черные покрытия применяются при изготовлении оптических приборов, медицинского инструмента и т. д.

Коррозионно стойкие покрытия могут быть однослойными и двухслойными. Первый вид покрытий — это покрытия молочные, т. е. менее пористые, которые должны иметь толщину не менее 20 мкм.

Двухслойное коррозионно-стойкое хромовое покрытие применяют в тех случаях, когда необходимо сочетать свойства высокой защитной способности и износостойкости покрытий. Такое покрытие имеет первый слой молочного хрома и второй слой — блестящего, отличающегося высокой твердостью и износостойкостью. Толщина второго слоя составляет 30—50 % общей толщины покрытия.

Износостойкие и антифрикционные покрытия могут быть двух видов: плотные и пористые. Плотные (или обычные — твердые, износостойкие) используются как для повышения износостойкости вновь изготовленных деталей, так и для восстановления деталей, бывших в эксплуатации. При выборе режима износостойкого хромирования учитывают, что области получения наиболее твердых и наиболее износостойких покрытий не совпадают (рис. 5). Толщина износостойких покрытий составляет 3—20 мкм для мерительного и режущего инструмента и 50—60 мкм для матриц, пресс-форм, валов и деталей различных машин. При восстановлении изношенных деталей толщина покрытия может достигать 0,2—0,5 мм.

Пористые покрытия, обладающие высокими антифрикционными свойствами и износостойкостью, применяются для нанесения на гильзы цилиндров двигателей внутреннего сгорания, поршневые кольца и не-

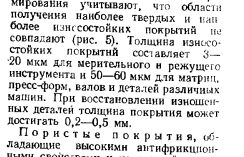


Рис. 5. Области получения твердых (Т) и износостойких (Н) хромовых покрытий при концентрации CrO_3 (г/л):

а — 150; *б* — 250; границы осадков: *1* — серые—блестящие; *2* — блестящие—молочные; *3* и *4* — переходные зоны различных типов осадков

которые другие детали. Эти покрытия вследствие пористости, выявляемой в покрытии путем анодного травления или предварительного создания на поверхности основного металла специальных углублений, способны удерживать на своей поверхности смазочные масла в условиях воздействия высоких рабочих температур. Толщина пористого хрома на вновь поставляемых деталях 0,04—0,07 мм. При восстановлении изношенных гильз цилиндров толщина покрытия может составлять 0,1—0,3 мм.

Наибольший технико экономический эффект достигается при применении износостойкого и коррозионностойкого хромирования. При оценке технико-экономической эффективности от внедрения процесса хромирования следует учитывать следующие основные факторы:

увеличение срока эксплуатации детали и узла в целом, так как повышение износостойкости одной из деталей способствует более длительной эксплуатации и сочлененных с ней деталей;

повышение эксплуатационно-технической надежности изделия;

возможность использования для изготовления детали дешевых марок стали, когда работоспособность обеспечивается лишь внешним износостойким или коррозионно-стойким слоем;

снижение потерь мощности на преодоление сил трения, так как хром обладает наиболее низким коэффициентом трения среди всех металлов, используемых в машиностроении;

сокращение затрат на восстановление деталей при ремонте, так как нанесение в условиях серийного производства нескольких десятков микрометров износостойкого хрома устраняет трудоемкий процесс нанесения сотен микрометров хрома при восстановлении деталей в процессе ремонта.

Предварительные операции. В отличие от обычных методов предварительной обработки поверхности деталей перед нанесением гальванических покрытий, перед хромированием проводят анодную активацию, механическую обработку и термическую обработку.

Анодную активацию проводят при плотности тока 25—40 А/дм² либо в специальной ванне, содержащей электролит хромирования стандартного состава, либо в обычной ванне, в которой затем после переключения полярности штанг ведется процесс хромирования. В первом случае температура декатирования должна быть 50 ± 3°С, во втором случае — должна соответствовать той температуре, при которой после декатирования будет протекать процесс хромирования. Перед декатированием детали выдерживают в электролите без тока с целью их прогрева. Длительность прогрева зависит от массы отдельной детали и может колебаться от 20—30 с до 1—1,5 мин.

Длительность анодной активации зависит от типа покрываемого материала (марки стали) и толщины нанесимого покрытия (табл. 2).

После активации стальных деталей хромирование следует начинать с «толчка» тока, т. е. в течение первых 1—2 мин плотность тока должна в 2—3 раза превышать нормальную (рекомендуемую) величину плотности тока. Затем плотность тока снижается в течение 1—1,5 мин до нормальной величины. «Толчок» тока обязателен при хромировании высоколегированных и коррозионно-стойких сталей.

2. Режимы анодной активации

Материал детали	Толщина хромового покрытия, мкм	Продолжительность активации, с
Стали: низкоуглеродистая	0,025 0,15	100—120 150—200
высокоуглеродистая	0,025 0,15	60—100 120—150
легированная	0,025 0,15	30—60 60—90
высоколегированная	0,025 0,15	30—40 40—60
коррозионно-стойкая	0,025 0,15	5—10 10—20
Хромоникелевые сплавы	0,025 0,15	10—15 20—40

При хромировании деталей из чугуна анодная активация проводится либо в течение нескольких секунд, либо вообще не проводится, а заменяется химической активацией в 3—5 %-ном растворе HF. В этом случае температура активации должна быть 18—25 °С, а продолжительность 30—60 с.

При осаждении хрома на детали из меди, медных сплавов или деталей, имеющих медное покрытие, анодная активация не проводится. Медь и медные сплавы активно растворяются в электролите хромирования. Для исключения подтравливания и обеспечения прочного сцепления хромового покрытия с основным металлом детали загружаются в электролит под током.

Необходимость осаждения хрома на хром возникает при получении осадка недостаточной толщины или при продлжении хромирования после вынужденного перерыва процесса (например, при перерыве подачи тока). Прочное сцепление нового слоя хрома с ранее осажденным достигается следующим путем: вначале деталь обрабатывают обратным током, т. е. включают на анод, и выдерживают таким образом в течение 30—40 с при плотности тока 20—30 А/дм². Далее переключают деталь на катод и начинают хромирование при возможно более низкой плотности тока (от нуля), которая постепенно увеличивается до нормального значения в течение 3—5 мин.

Механическая обработка перед хромированием наибольшее значение имеет при осаждении толстых износостойких слоев хрома. В случае, если при шлифовании возникают прижоги или шлифовочные трещины, хромовое покрытие отслаивается в местах прижогов или вообще не осаждается, а при наличии трещин вызывает резкое снижение прочности и даже разрушение детали.

С целью исключения прижогов и шлифовочных трещин стальные детали шлифуются при режиме, применяемом для обработки хромированных деталей (см. с. 157). При твердости стали ниже *HRC* 35 шлифовочные трещины не образуются.

Механическая обработка перед хромированием обеспечивает получение деталей, отвечающих требуемым геометрическим размерам и имеющих необходимую шероховатость поверхности. Последнее имеет особое значение в связи с тем, что при осаждении хрома шероховатость поверхности повышается. Так, при осаждении слоя хрома 0,08—0,1 мм шероховатость повышается в 1,5—2 раза. Увеличение исходной шероховатости поверхности при толщине слоя 0,2 мм снижает твердость покрытия на 10 % и повышает его пористость в несколько раз.

Предварительная механическая обработка и различные упрочняющие операции (алмазное выглаживание, накатывание роликами и т. д.) существенно влияют на механические свойства стали (табл. 3).

3. Зависимость характеристик стали 30ХГСНА (*HRC* 45—49) от вида обработки перед хромированием при повторном статическом изгибе

Сталь	Вид обработки	Малоцикловая усталость при 10^4 циклах, МПа	Параметр *Ra*, мкм	Микротвердость	Остаточные напряжения, МПа
Нехромированная	Накатывание роликами	2800	0,05—0,08	750	—1100
	Алмазное выглаживание	2600	0,05—0,08	750	—1000
	Шлифование	2080	0,4—0,6	735	+420
Хромированная	Алмазное выглаживание	2000	0,05—0,08	750	—1000
	Гидропескоструйная обработка	1820	3,0—4,0	—	←
	Накатывание роликами	1800	0,05—0,08	750	—1100
	Полирование фетровым кругом	1700	0,2—0,3	720	—1000
	Ротационное поверхностно-пластическое деформирование	1375	0,1—0,3	640	—1000
	Накатывание шариком	1400	0,1—0,15	—	—1000
	Электрополирование	400	0,1—0,25	560	—

Термическая обработка проводится с целью уменьшения остаточных растягивающих напряжений, возникающих в результате шлифования деталей. Температура термической обработки должна быть равна или несколько ниже (на 10—20 °С) температуры, при которой производится отпуск деталей в процессе термической обработки для получения заданных механических свойств стали.

Отпуск для снятия остаточных напряжений после механической обработки деталей из высокопрочных сталей типа 30ХГСНА производится при температуре 200—230 °С. Длительность отпуска 2,5—3 ч. Отпуск проводится в воздушной или масляной среде.

При применении методов упрочняющей обработки перед хромированием (алмазное выглаживание, накатывание роликами и т. д.) необходимость в проведении отпуска отпадает.

СТАНДАРТНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ХРОМИРОВАНИЯ

Основной электролит для осаждения хрома содержит два компонента: CrO_3 и H_2SO_4. Соотношение по массе между этими компонентами должно быть 100 : 1. При этом соотношении достигается наиболее высокий выход по току.

Обычное содержание CrO_3 150—300 г/л, хотя известны электролиты, содержащие до 60—80 г/л этого основного компонента. Электролит, содержащий 220—250 г/л, называют стандартным (табл. 4).

Разбавленный электролит рекомендуется для получения износостойких покрытий, концентрированный — для защитно-декоративных. Наиболее распространен стандартный, или универсальный, электролит.

Приготовление электролита. Электролит для хромирования желательно готовить на дистиллированной воде. Применение водопроводной воды допускается при безусловном отсутствии механических загрязнений, следов органических соединений, ионов Cl^- и HNO_3.

В ванне, заполненной на $^2/_3$ объема, при температуре 60—70 °С растворяют CrO_3. После этого ванну доливают до установленного уровня и перемешивают. Молекулярная масса CrO_3 100,01, удельная масса 2,7 г/см³. CrO_3 хорошо растворим в воде, и образующаяся при этом смесь полихромовых кислот имеет высокую электропроводимость. Ниже приведены данные, характеризующие растворы хромовой кислоты.

4. Основные электролиты для хромирования

Тип электролита	Содержание, г/л		Характерные особенности
	H_2CrO_4	H_2SO_4	
Разбавленный	150—175	1,5—1,75	Выход по току 16—18 %, рассеивающая способность и твердость осадков наиболее высоки. Соотношение CrO_3 : H_2SO_4 меняется быстро. Склонность к образованию шероховатых осадков при осаждении толстых слоев
Стандартный	220—250	2,2—2,5	Выход по току 12—14 %. Рассеивающая способность средняя. Широкий рабочий интервал получения блестящих осадков. Колебания в соотношении CrO_3 : H_2SO_4 небольшие
Концентрированный	275—300	2,75—3,0	Выход по току 8—10 %. Рассеивающая способность наиболее низкая. Электролит устойчив по составу. Осадки получаются блестящими в широком рабочем интервале. Осадки отличаются наиболее низкой твердостью

Растворимость хромового ангидрида в воде следующая:

t, °C	0	20	40	60	80	100
P, г/л	617	625	634	645	658	677

Зависимость электропроводимости растворов от концентрации CrO_3 при различных температурах следующая:

C_{CrO_3}, г/л	100	200	300	400
Электропроводимость $\varkappa$, См/см при t, °C				
25	0,315	0,513	0,616	0,667
45	0,389	0,632	0,763	0,818

Температура кипения растворов CrO_3 следующая:

C_{CrO_3}, г/л	240	450	600
$t_к$, °C	102	110	120

Зависимость плотности растворов CrO_3 при 20°C от ее концентрации приведена ниже.

ρ, г/см³	1,07	1,11	1,14	1,15	1,16	1,17	1,18	1,19	1,20	1,21	1,25	1,27
C_{CrO_3}, г/л	100	170	200	215	229	243	257	272	288	301	360	390

В соответствии с техническими условиями допустимое содержание H_2SO_4 в CrO_3 может быть порядка 0,35—0,4%, поэтому перед введением в электролит расчетного количества H_2SO_4 необходимо провести анализ раствора, полученного в результате растворения CrO_3.

Количество вводимой H_2SO_4 (мл) определяют из уравнения

$$x = \frac{(C_1 - C_2)\,V}{\rho},$$

где C_1 — необходимая концентрация H_2SO_4, г/л; C_2 — концентрация H_2SO_4, имеющейся в растворе, г/л; V — объем электролита, л; ρ — плотность H_2SO_4, г/см³.

Молекулярная масса H_2SO_4 98,09, плотность 1,84 г/см³.

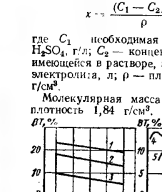


Рис. 6. Влияние концентрации CrO_3 (а) и H_2SO_4 (б) на ВТ:
при $i_к$ (А/дм²): 1 — 120; 2 — 45; 3 — 15; при C_{CrO_3} (г/л): 4 — 70; 5 — 250; 6 — 500

Рис. 7. Влияние плотности тока (а) и температуры (б) на выход хрома по току:
при t°C: 1 — 25; 2 — 35; 3 — 45; 4 — 55; 5 — 65; при $i_к$ (А/дм²): 6 — 270; 7 — 110; 8 — 45

После добавления H_2SO_4 электролит перемешивают и ведут его проработку с целью накопления некоторого количества соединений Cr^{3+} (1—2% от количества CrO_3). Проработку осуществляют при температуре 45—50°C и соотношениях S_{Fe}: S_{Apb}, равных 4 : 1÷6 : 1. В результате проработки окраска электролита изменяется от темно-красной до темно-коричневой.

Скорость осаждения покрытий. Выход хрома по току снижается при увеличении концентрации CrO_3 и имеет максимальное значение при соотношении $CrO_3 : H_2SO_4 = 100$. Он возрастает при увеличении плотности тока и снижении температуры электролиза (рис. 6 и 7).

На диаграммах рис. 8 приведены значения скоростей осаждения хромовых покрытий (мкм/ч) в области режимов осаждения блестящих покрытий из разбавленного и стандартного электролитов.

Присутствие в электролите Cr^{3+} в пересчете на Cr_2O_3 в количестве 2—4 г/л незначительно снижает выход по току. Дальнейшее увеличение концентрации Cr_2O_3 и Fe^{3+} (в сумме до 20 г/л) не влияет на выход по току (рис. 9). Содержание Cr_2O_3 и Fe^{3+} в электролите в сумме более 10—12 г/л вызывает увеличение удельного сопротивления электролита.

В присутствии Cr_2O_3 выделение металлического хрома начинается при более низкой плотности тока.

Время, необходимое для осаждения покрытий необходимой толщины, может быть определено по табл. 5 и 6.

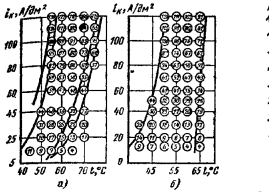


Рис. 8. Скорость осаждения хрома (мкм/ч) при различных режимах электролиза в разбавленном (а) и стандартном (б) электролитах

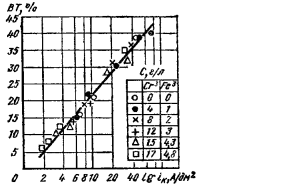


Рис. 9. Влияние выхода хрома по току от $i_к$ при различном содержании в электролите Cr^{3+} и Fe^{3+}

Рассеивающая способность. По сравнению с электролитами для осаждения других металлов электролит хромирования обладает низкой рассеивающей способностью. Это объясняется двумя причинами: малой зависимостью ΔE от $i_к$; увеличением ВТ при возрастании $i_к$.

Рассеивающая способность увеличивается при увеличении плотности

5. Время (мин) для получения хромового покрытия толщиной 1 мкм

$i_к$, А/дм²	ВТ, %								
	8	10	12	14	16	18	20	22	24
10	16,90	13,20	11,00	9,44	8,25	7,34	6,60	6,00	5,50
20	8,25	6,60	5,50	4,71	4,12	3,66	3,30	3,00	2,75
25	6,60	5,28	4,40	3,77	3,30	1,94	2,64	2,40	2,20
30	5,50	4,40	3,66	3,14	2,75	2,45	2,20	2,00	1,83
35	4,70	3,78	3,14	2,70	2,35	2,10	1,89	1,73	1,57
40	4,12	3,30	2,74	2,35	2,06	1,83	1,65	1,50	1,37
45	3,66	2,93	2,44	2,10	1,83	1,64	1,47	1,33	1,22
50	3,30	2,64	2,20	1,87	1,65	1,47	1,32	1,20	1,10
55	3,00	2,40	2,00	1,71	1,50	1,34	1,20	1,09	1,00
60	2,75	2,20	1,84	1,57	1,38	1,22	1,10	1,00	0,92
65	2,54	2,03	1,70	1,45	1,27	1,13	1,02	0,93	0,85
70	2,36	1,89	1,58	1,35	1,18	1,05	0,95	0,87	0,79

6. Скорость осаждения хрома

	$i_к$, А/дм²	ВТ, %	Скорость осаждения хрома					
			г/ч	г/мин	мкм/ч	мкм/мин	г/(А·ч)*	г/(А·мин)*
50	16	12,8	0,66242	0,01104	9,29888	0,15498	0,04140	0,00070
	24	16,4	1,19629	0,01993	17,32610	0,28876	0,04980	0,00083
	38	17,9	2,19977	0,03666	31,88970	0,53135	0,05789	0,00096
	48	18,8	2,91836	0,04864	42,29510	0,70492	0,06080	0,00101
	62	20,1	4,03921	0,06717	58,40860	0,97348	0,06500	0,00108
55	16	10,4	,53814	0,00897	7,79910	0,12998	0,03363	0,00056
	24	14,2	1,10215	0,01837	15,97310	0,26622	0,04594	0,00077
	38	17,0	2,0510	0,0348	31,27770	0,52130	0,05498	0,00092
	48	17,5	2,71656	0,04528	39,37040	0,65617	0,05669	0,00094
	62	19,1	3,82570	0,06383	55,50290	0,92505	0,06177	0,00103

* Масс кр ма, выделяется на 1 А·ч и 1 А·мин.

тока, снижении температуры, снижении концентрации хрокового ангидрида; увеличении концентрации трехвалентного хрома и железа (в пределах 9 г/л); она наиболее высока при соотношении $CrO_3 : H_2SO_4 = 100$.

Типовые режимы хромирования. Как правило, режим хромирования для получения покрытий на различных деталях выбирают в общем тех сочетаний плотности тока и температуры, в которой получаются блестящие осадки: $i_k = 20 \div 60$ А/дм²; $t = 40 \div 60$ °С.

Увеличение $i_k > 60$ А/дм² при осаждении покрытий толщиной более 40—60 мкм возможно в стандартном электролите при применении нестационарных режимов электролиза (см. с 143). Увеличение температуры необходимо при получении беспористых молочных осадков, для чего процесс ведут при $i_k = 25 \div 35$ А/дм² и $t = 65 \div 70$ °С.

Точность поддержания плотности тока должна составлять ±5 % заданной величины. Точность поддержания температуры должна быть в пределах ±2 °С.

Аноды. При хромировании применяют нерастворимые аноды, так как использование для этой цели хрома невозможно по трем причинам. Главная из них — легкость анодного растворения хрома: анодный выход по току превышает катодный примерно в 8 раз. Другие причины — хрупкость металлического хрома и высокая стоимость изготовления массивных электродов.

Наиболее подходящий материал для изготовления анодов — свинец, на поверхности которого облегчен процесс окисления Cr^{3+} в Cr^{6}. Одновременно на поверхности анода идет разряд ионов OH^- и выделение O_2. В процессе электролиза на поверхности анодов образуется темно-коричневая пленка PbO_2, которая обеспечивает более однородное состояние поверхности анодов и улучшает их работу.

Однако, помимо этого, на анодах, особенно при длительном их пребывании в электролите без тока, образуется желтый слой $PbCrO_4$, оказывающий значительное сопротивление протеканию тока. Периодическое удаление этого слоя осуществляют кратковременно с предварительной обработкой анодов в растворе, содержащем 100 г/л $NaOH$ и 100 г/л K_2CO_3. Щелочную обработку, разрыхляющую слой $PbCrO_4$, ведут при температуре 70—80 °С и $i_a = 10 \div 30$ А/дм². Вместо щелочной обработки возможно химическое травление в 5 %-ном растворе HCl.

При длительном перерыве электролиза аноды должны быть извлечены из электролита и помещены в воду.

Наиболее распространены аноды, изготовленные из сплава свинца с 6—8 % Sb или 6—8 % Sn. Такие аноды более химически стойки и прочны, чем аноды из чистого свинца. Рекомендуется также применять аноды, содержащие одновременно Sb и Sn в количествах, указанных выше, а также аноды, содержащие помимо Sb и Sn еще 2 % Ag.

За рубежом при хромировании широко используются аноды, изготовленные из платинированной титановой сетки.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО ХРОМА

Структура. Электролитический хром отличается мелкокристаллической структурой. Наименьшими размерами обладают кристаллы блестящего хрома 0,001—0,01 мкм. Кристаллы матового и молочного хрома имеют размеры кристаллов 0,1—10 мкм. Осадки хрома характеризуются слоистостью и образованием на поверхности характерных наростов — микросфероидов (рис. 10), которые наблюдаются при осаждении достаточно толстых покрытий (более 30—50 мкм).

Известны две основные структурные модификации электроосажденного хрома:

α-хром — объемно-центрированный куб с параметром элементарной ячейки $a = 2,878$ Å (0,2878 нм) и плотностью 7,1 г/см³;

β-хром — гексагональная решетка с параметрами $a = 2,717$ Å (0,2717 нм) и $c = 4,419$ Å (0,4419 нм), плотностью 6,08 г/см³. Помимо этих двух модификаций обнаружена также модификация γ-Cr с элементарной ячейкой типа α-Mn, содержащей 58 атомов в элементарной ячейке [$a = 8,717$ Å (0,8717 нм], а также хром, имеющий кубическую гранецентрированную решетку.

Структура α-Cr является стабильной, характерной для осадков блестящего

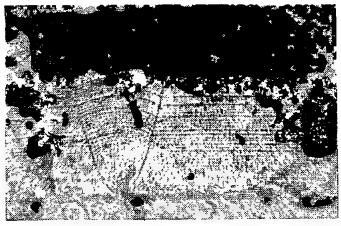


Рис. 10. Слоистая структура хромового покрытия и микросфероид, выходящий на поверхность (×500)

типа, т. е. осадков, полученных при высокой температуре.

Структура β-Cr является метастабильной, характерной для осадков, полученных при низкой температуре, т. е. для матовых осадков. Гексагональный хром представляет собой фазу внедрения водорода в хром или гидрид хрома состава от CrH до CrH_2. Гексагональный хром самопроизвольно переходит в стабильную кубическую структуру (α Cr), что вызывает сокращение объема осадка примерно на 15—16 %, возникновение внутренних напряжений растяжения и растрескивание осадка.

Содержание газов. Электролитически осажденный хром содержит (масс. доля, %) в среднем 0,04—0,05 H_2 и до 0,2—0,5 O_2, а также незначительное количество N_2. Примерное содержание H_2 (масс. доля, %) в осадках, полученных при различных температурах (°С): 32—0,07; 52 — 0,06, 65 — 0,03. Водород может быть в различной форме: в составе гидрида, в адсорбированном состоянии, в растворенном состоянии. Кислород попадает в осадок при захвате частиц катодной пленки, содержащих Cr_2O_3 или другие кислородсодержащие соединения, что происходит при растрескивании осадка. Полагается, что включение в осадок N_2 является основной причиной хрупкости хромовых покрытий.

Включение газов в осадок в значительной мере зависит от температуры электролиза. При повышении температуры в интервале 40—70 °С содержание газов снижается примерно в 2 раза. Увеличение плотности тока приводит к некоторому увеличению содержания газов в хроме.

Термическая обработка после хромирования приводит к удалению водорода из хромового покрытия (рис. 11), причем основная масса водорода выделяется при температуре, близкой к 200 °С.

Внутренние напряжения. В процессе электроосаждения в хромовых покрытиях возникают $\sigma_{пн}$ растяжения. Причина возникновения этих напряжений — структурные превращения, вызывающие сокращение объема осадка при самопроизвольном переходе нестаб-

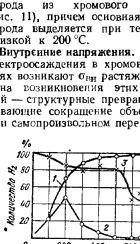


Рис. 11. Выделение водорода из покрытия и изменение микротвердости (Т):
1 — общее количество H_2; 2 — % от общего количества H_2; 3 — микротвердость

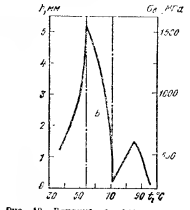


Рис. 12. Влияние температуры на прогиб катода (t_i) длиной 100 мм и внутренние напряжения в хроме:
Б — зона блестящих покрытий

Рис. 14. Зависимость микротвердости хрома от условий электролиза при t (CrO_3 = 250 г/л; CH_2SO_4 = 2,5 г/л
1 — 470; 2 — 570; 3 — 960; 4 — 1000; 5 — 1100; 6 — 1200; 7 — 1200; 8 — 1000; 9 — 850; 10 — 750; 11 — 700; 12 — 670

бильной гексагональной структуры в объемно-центрированную кубическую.

В наибольшей степени на величину $\sigma_{вн}$ оказывает влияние температура электролиза (рис. 12 и 13): в интервале получения блестящих и молочных осадков внутренние напряжения $\sigma_{вн}$ снижаются. При каждой температуре электролиза минимум $\sigma_{вн}$ в осадках обеспечивается при определенной плотности тока, А/дм²: при 50 °C — 30, при 55 °C — 40. Внутренние напряжения незначительно снижаются при увеличении концентрации CrO_3.

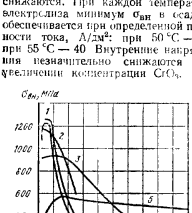


Рис. 13. Зависимость средних внутренних напряжений в хроме от толщины покрытия; при $i_к$ (А/дм²) 1, 4 — 15; 2 — 20; 3, 7 — 30; при t (°C): 1 — 40; 2 — 50; 3 — 55; 4 — 32; 5 — 70

При t, близкой к 90 °C, возможно получение хромовых покрытий, не имеющих $\sigma_{вн}$.

Микротвердость. Твердость покрытий определяется режимом электролиза (рис. 14). При увеличении температуры электролиза твердость снижается, при увеличении плотности тока максимум микротвердости наблюдается при плотности, близкой к 60 А/дм². При t = 35÷45 °C твердость покрытий, осажденных из разбавленного (150 г/л) и из стандартного электролитов (250 г/л), практически не отличается. При температуре 65—75 °C твердость осадков из разбавленного электролита выше на 10—20 %. Термическая обработка после хромирования приводит к снижению твердости и к увеличению размера зерен покрытия (рис. 15).

Износостойкость. Наиболее износостойкие покрытия, как правило, наносят при режимах электролиза, обеспечивающих получение покрытий на границе областей осаждения блестящих и молочных покрытий (см. рис. 5). Однако во многих случаях установлено, что с увеличением твердости износостойкость осадков растет. Термическая обработка, осуществляемая после хромирования, влияет на износостойкость покрытий. Наиболее высокой износостойкостью обладают покрытия, термообработанные в интервале 150—200 °C. Термическая обработка при более высокой t вызывает существенное снижение износостойкости. Осадки, полученные при t = 70 °C и более, практически не изменяют износостойкость в результате термической обработки.

Пористость. Для хромовых покрытий характерна пористость, возникающая в результате растрескивания покрытий под действием $\sigma_{вн}$. Появление пористости в виде сетки трещин начинается по достижении определенной толщины покрытия (табл. 7).

Пористая структура осадков хрома, полученных при различной температуре хромирования, определяет скорость его разрушения СР в 1 н. HCl при t = 40 °C:

t, °C	30	40	50	60	70
СР, г/дм² за 10 мин	1,0384	0,9520	0,6112	0,1104	0,0016

На пористость хрома основное влияние оказывает температура электролиза и соотношение между CrO_3 и H_2SO_4 (табл. 8). В качестве количественного критерия пористости выбрано число площадок, образующихся в результате появления на покрытии сетки трещин, приходящееся на мм² поверхности.

Влияние хромирования на предел выносливости стали. Хромирование снижает σ_{-1} стали вследствие влияния $\sigma_{вн}$ в покрытии, вызывающих напряженное состояние поверхности

7. Максимальная толщина покрытия, не имеющего сетки трещин, в зависимости от режима электролиза

t, °C	$i_к$, А/дм²	Максимальная толщина беспористого покрытия $\delta_{беспор}$, мкм
40	10 5	2,5 1,5
50	10 30 64	1,2 3 4
55	30 40 64	30 10 14
65	8	1,5

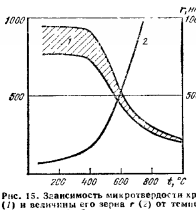


Рис. 15. Зависимость микротвердости хрома (1) и величины его зерна r (2) от температуры термообработки

основного металла; трещин в хромовом покрытии, являющихся концентраторами напряжений и наводороживания основного металла.

Сопротивление усталости в результате хромирования может снижаться на 20—30 %, а иногда и значительно больше. Степень снижения сопротивления усталости зависит от свойств стали, толщины слоя хрома, температуры электролиза и характера нагружения испытуемых образцов (табл. 9, 10).

Из рис. 16 видно, что с увеличением толщины слоя хрома предел выносливости σ_{-1} снижается. Испытания проведены при знакопеременном изгибе.

После хромирования σ_{-1} не имеет четко выраженной зависимости от $\sigma_в$ и для всех сталей с $\sigma_в$ > 0,6 ГПа

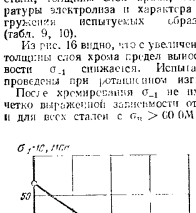


Рис. 16. Влияние толщины хромового покрытия на предел выносливости стали 30ХГСА (ГОСТ 8479—70). Значения σ_{-1} соответствует 200, 400, 600 МПа

6. Пористость хромового покрытия в зависимости от содержания в электролите H_2SO_4, плотности тока и температуры

Отношение CrO_3/H_2SO_4	$i_к$, А/дм²	Число площадок на 1 мм² поверхности при температуре, °С							
		40	50	60	65	40	50	60	65
		C_{CrO_3} = 150 г/л				C_{CrO_3} = 250 г/л			
80	30	4400	1800	890	—	1800	890	710	80
	40	4000	1100	280	170	3500	1000	400	30
	50	4400	1800	83	36	1800	710	160	14
	60	—	1600	93	45	2500	1100	130	17
	70	—	1800	58	20	—	—	40	12
100	30	2900	1800	250	112	2000	650	55	8
	40	3200	1400	160	18	2200	900	40	9
	50	3200	1100	63	18	1800	800	28	12
	60	2800	1300	25	14	2000	710	22	12
	70	—	1100	25	12	1800	1000	28	6
120	30	—	1500	320 *	—	1500	790	25	8
	40	3200	790	105 *	22	1800	560	25	5
	50	2000	710	55 *	7	1800	790	12	8
	60	2500	660	74 *	10	1400	710	16	5
	70	—	890	—	7	1600	450	12	5
150	30	—	630	63	8	1600	400	—	
	40	2200	710	23	1	1400	450	12	
	50	2000	830	31		1400	280	8	Площадки более 1 мм²
	60	2000	795	22	Площадки более 1 мм²	1400	450	5	
	70	1700	890	17		1500	445	5	

* Данные для t = 55° С

составляет 280—370 МПа. Ввиду того, что при изготовлении ответственных деталей, подвергающихся хромированию, низколегированные стали не применяют, график на рис. 17 можно использовать для оценки снижения σ_{-1} для стали любой марки, хромированной при 50° С и плотности тока 50 А/дм² на толщину слоя 0,1 мм.

Наводороживание стали при хромировании. Так как основная часть тока при хромировании расходуется на выделение водорода, происходит наводороживание стальной основы, вредно влияющее на ее физико-механические свойства. Наиболее активно H_a внедряется в сталь в начальный период хромирования, когда еще не образовался сплошной слой хрома.

9. Влияние хромового покрытия на предел выносливости σ_{-1} стали (δ = 0,1 мм, t = 50° С, $i_к$ = 50 А/дм²)

Марка стали	$\sigma_в$, МП	HRC	σ_{-1}, МПа	
			нехромированной	хромированных
20Х13А	2000—2050	56—57	870	320
30ХГСН2А	1600—1800	45—49	780	360
30ХГСН2А	1100—1300	34—38	640	320
30ХГСА	1100—1300	35—45	560	350
65Г	1400—1460	41—43	630	340
40ХМНА	1050—1100	34—35	540	280

Решающее влияние на наводороживание оказывает температура электролиза. Повышение температуры от 55 до 75 °С увеличивает наводороживание при одном и том же времени хромирования в 6—10 раз. Плотность тока практически не влияет на наводороживание при 55 °С, однако при 75 °С увеличение $i_к$ от 30 до 90 А/дм² снижает наводороживание.

При температуре 65 °С плотность тока оказывает на наводороживание меньшее влияние, чем при 75 °С.

Такое влияние t электролиза на наводороживание стали объясняется двумя причинами: изменением структуры хромового покрытия, выполняющего барьерные функции и препятствующего диффузии H_a в сталь, а также изменением коэффициента диффузии водорода D, значения которого приведены ниже для стали 30ХГСНА.

t, °С	$D \cdot 10^6$, см²/с
45	0,65
55	0,74
65	0,46
75	1,50

На наводороживание стали в процессе хромирования существенное влияние оказывает механическая обработка, предшествующая хромированию. Чем более грубо обработана поверхность, тем легче происходит наводороживание стали.

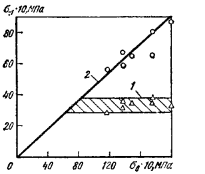


Рис. 17. Пределы выносливости стали с покрытием (1) и без покрытия хромом (2) в зависимости от предела прочности на разрыв

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ХРОМИРОВАНИЯ

Фторидные электролиты. F^- и F-содержащие ионы используются в электролитах холодного хромирования, в том числе для осаждения покрытий в колокольных и барабанных установках. Однако ряд электролитов этого типа широко используется для износостойкого хромирования.

По сравнению с электролитами, содержащими добавку SO_4^{2-}, фторидные электролиты имеют следующие преимущества:

возможность ведения процесса при комнатной температуре;

лучшую рассеивающую и кроющую способность;

меньшую критическую плотность тока, т. е. возможность вести осаждение хрома при очень низкой $i_к$ (0,5—2 А/дм²);

более высокий выход по току.

10. Предел выносливости σ_{-1} хромированных образцов (HRC 34—38, δ = 0,2 мм, t = 60° С, $i_к$ = 50 А/дм²)

Марка стали	Характеристика образцов	σ_{-1}			
		при изгибе		при кручении	
		МПа	%	МПа	%
30ХГСА	Нехромированные	543	100	350	100
	Хромированные	340	63	290	83
40ХМНА	Нехромированные	510	100	330	100
	Хромированные	250	49	250	76

11. Состав электролитов (г/л) с f-содержащими анионами и режимы работы

Компоненты электролита и режим	№ электролита								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CrO_3	250	250	250	250	100	100	200	200	100
HF	0,8—1,6	—	—	—	—	—	—	4	—
KF	—	3,5	—	—	—	—	—	—	—
NH_4F	—	—	3—8	—	—	—	4	—	—
H_2SiF_6	—	—	—	8—10	—	—	—	—	6
Na_2SiF_6	—	—	—	—	6	—	—	—	—
HBF	—	—	—	—	—	3	—	—	—
Na_2SO_4	—	—	—	—	1	—	2	—	—
H_2SO_4	—	—	—	—	—	—	2,5	—	—
$Cr_2(SO_4)_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	1,5
t, °C	20—25	20—25	15—25	18—25	18—25	18—22	25—30	23—25	18—25
$i_{ДК}$, А/дм²	2,5—6	5	8—12	5—10	6—12	7—11	5—7	50	5—1

Недостатки фторидных электролитов следующие: более высокая агрессивность и формирование на анодах пленки фторида свинца, обладающей высоким электрическим сопротивлением.

В связи с указанной особенностью работы анодов при осаждении хрома из фторидных электролитов применяются только аноды, содержащие Sb или лучше Sn.

Осадки хрома, получаемые из фторидных электролитов, имеют более низкую твердость и более пластичны, чем осадки, полученные из стандартного электролита. Более низки $\sigma_{пр}$ в хромовых покрытиях.

В табл. 11 приведены различные составы электролитов с добавками F^- или других фторидсодержащих анионов.

Фторидные электролиты могут работать и при более высокой температуре, чем указано в табл. 11. Возможно хромирование из электролитов, содержащих 4—6 г/л одного из следующих соединений: K_2TiF_6, K_2ZrF_6 и Na_3AlF_6, способных быть катализаторами электроосаждения хрома.

Саморегулирующиеся электролиты. Принцип действия электролитов — автоматическое поддержание постоянного соотношения между концентрациями CrO_3 и постороннего аниона, которое обеспечивается тем, что указанные анионы вводят в электролит в составе ограниченно растворимых солей. Эти соли вводят в электролит в количествах, превышающих их растворимость. Поэтому имеющийся осадок на дне (избыток соли) всегда находится в равновесии с ионами, перешедшими в раствор.

В качестве солей катализаторов, обеспечивающих присутствие в растворе посторонних анионов, используют $SrSO_4$, K_2SiF_6 и CaF_2. Растворимость этих солей линейно возрастает в температурном интервале 20—80 °С. С увеличением концентрации CrO_3 максимум растворимости солей отвечает концентрации 250—300 г/л.

Преимущества саморегулирующихся электролитов следующие: стабильность состава, так как концентрация постороннего аниона поддерживается автоматически; более высокая СП по сравнению со стандартным электролитом; практическая независимость ВТ от $i_{ДК}$ (выше 40 А/дм²) и t (выше 50 °С); широкий интервал изменения t и $i_{ДК}$, обеспечивающий получение блестящих осадков; более высокая РС по сравнению со стандартным электролитом.

Недостаток саморегулирующихся электролитов — их более высокая агрессивность. Анады из Pb—Sn сплава должны содержать 5—10 % Sn.

Рекомендуются три типа саморегулирующихся электролитов (табл. 12).

Перед пуском саморегулирующегося электролита в эксплуатацию следует его прогревать при рабочей t в течение 2—3 ч с одновременным перемешиванием раствора. Это необходимо для насыщения электролита посторонними анионами.

12. Состав саморегулирующихся электролитов хромирования (г/л) и режимы работы

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1	2	3
CrO_3	250—300	230—250	230—250
$SrSO_4$	5,5—6,5	5,5—6,5	—
K_2SiF_6	18—20	—	18—20
CaF_2	—	8—10	8—10
t, °С	55—65	40—50	50—70
$i_{ДК}$, А/дм²	40—100	40—80	30—80
ВТ, %	17—18	24—25	29—30

Наиболее широко применяется в практике электролит № 1 (сульфатно-кремнефторидный). На рис. 18 приведена диаграмма, иллюстрирующая область получения блестящих осадков и скорость осаждения покрытий при различных режимах электролиза. Максимальная твердость покрытий, осаждаемых при 60 °С, получается при $i_{ДК}$ = 55 А/дм², осаждаемых при 50 °С — при $i_{ДК}$ = 45 А/дм².

Электролит рекомендуется для получения твердых износостойких покрытий при размерном хромировании.

Электролит имеет следующие характерные неполадки:

при снижении t ниже 50 °С наблюдается появление шероховатости покрытия;

при уменьшении концентрации CrO_3 ниже 200 г/л или при увеличении выше 350 г/л осадки становятся матовыми;

при недостатке в электролите K_2SiF_6 осадки получаются матовыми;

при недостатке в электролите $SrSO_4$ на поверхности покрытий появляются мелкие черные точки.

На рис. 19 приведена схема, иллюстрирующая влияние различных факторов на внешний вид осадков.

Электролит № 3 (фторидно-кремнефторидный) рекомендуется применять для сквозного хромирования. Осадки хрома получаются слабо-голубого цвета. Электролит обеспечивает получение прочного сцепления покрытия с высоколегированными и коррозионно-стойкими сталями и специальными сплавами. Состав саморегулирующегося электролита для защитно-декоративных покрытий следующий (г/л):

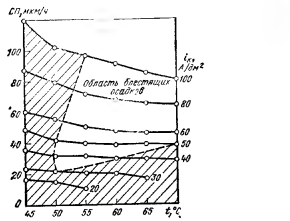


Рис. 18. Скорость осаждения хрома из саморегулирующегося электролита

CrO_3	200—400
Лимеда Х-80	15

Режим осаждения: $i_{ДК}$ = 2÷80 А/дм²; t = 20÷60 °С; ВТ = 20÷23 %.

Рекомендуются также электролиты с добавками ДХТИ-10, ДХТИ-11 или ДХТИ-хром-11 в количестве 7—10 г/л.

Сверхсульфатный электролит. Этот электролит имеет следующий состав (г/л):

CrO_3	250—300
H_2SO_4	8—10
Cr^{3+} (в пересчете на Cr_2O_3)	20—22

Режим осаждения: i ≥ 50÷55 °С; $i_{ДК}$ ≥ 50÷60 А/дм²; ВТ = 22÷24 %, при оптимальных условиях электролиза.

Состав этого электролита близок к составу катодной пленки (см. с. 121).

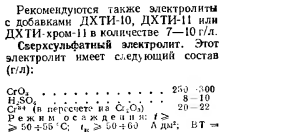


Рис. 19. Зависимость внешнего вида покрытия от изменения условий электролиза

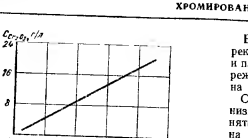


Рис. 20. Зависимость концентрации CrO_3 от концентрации введенной в электролит H_2O_2

Электролит рекомендуется для скоростного осаждения толстых блестящих хромовых покрытий (до 1 мм). Для получения в электролите требуемого количества Cr^{3+} после растворения CrO_3 в электролит вводит H_2O_2. При этом для получения концентрации Cr_2O_3 20 г/л необходимо ввести 80—90 г/л H_2O_2 (30 %). Во избежание разбрызгивания и разогрева электролита H_2O_2 вводят небольшими порциями в разные участки поверхности электролита. На рис. 20 приведена зависимость концентрации Cr_2O_3 от количества введенной в электролит H_2O_2.

Для получения необходимой концентрации Cr_2O_3 в электролит могут быть введены и некоторые органические соединения, например, сахар или глюкоза в количестве 4—5 г/л.

При износостойком хромировании в сверхсульфатном электролите возможно применять высокие плотности тока (до 300 А/дм²). Рекомендуемые сочетания температуры и плотности приведены ниже:

t, °C	50	55	60	65	70	75
$i_{ск}$, А/дм²	70—80	50—90	50—200	60—250	60—280	100—300

Высокопрочные стали типа 30ХГСНА рекомендуется хромировать при 60 °С и плотности тока 180—200 А/дм². Этот режим оказывает наименьшее влияние на прочность стали.

Сверхсульфатный электролит имеет низкую РС. Его рекомендуют применять только для нанесения покрытий на цилиндрические детали (штоки, валы, цилиндры и т. д.) при использовании специальных подвесных приспособлений, обеспечивающих концентричное расположение поверхностей детали и анода.

Рекомендуемый состав анодов следующий, %:

Pb	79—86
Sb	4—6
Sn	10—15

Стабильность поддержания заданной концентрации Cr^{3+} обеспечивается применением $i_{ск} > 100$ А/дм² и соотношением $S_н : S_а$ в пределах 10—20. Возможно ведение хромирования и при меньшем соотношении указанных поверхностей, но при этом необходима периодическая корректировка электролита H_2O_2 или специальной проработкой.

Содержание Cr_2O_3 не должно становиться слишком или большим 30 г/л и уменьшаться менее чем до 8 г/л.

Тетрахроматный электролит. Электролит предназначен исключительно для получения защитно-декоративных покрытий. Он обладает высокой рассеивающей способностью. Выход хрома по току составляет >80 %. Основное преимущество электролита — возможность ведения хромирования при комнатной температуре (18—25 °С). Осадки получаются серыми, однако, будучи весьма пластичными (микротвердость 300—500), они полируются до зеркального блеска, характерного для обычных хромовых покрытий. Наиболее легко полируются покрытия толщиной до 10 мкм.

В табл. 13 даны скорости осаждения хромовых покрытий из сверхсульфатного электролита при различных плотностях тока и температуре.

13. Скорость осаждения хромовых покрытий (мкм/ч) из сверхсульфатного электролита

t, °C	Плотность тока, А/дм²													
	50	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
0	30	40	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	32	44	60	79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	36	38	50	66	82	99	116	132	150	—	—	—	—	—
45	—	28	44	60	76	92	109	125	141	157	173	189	—	—
70	—	25	40	55	70	87	100	118	124	150	166	181	196	—
75	—	—	—	49	63	75	89	102	116	129	143	156	169	182

Хромовые покрытия, полученные из тетрахроматного электролита, практически беспористы. Они рекомендуются взамен трехслойных Cu—Ni—Cr защитно-декоративных покрытий. Толщина такого однослойного блестящего покрытия должна быть не менее 20 мкм.

Покрытия, полученные из тетрахроматного электролита, обладают высокими защитными свойствами и сохраняют декоративность в морской атмосфере и в тропических условиях.

Высокая рассеивающая способность тетрахроматного электролита способствует его успешному применению для покрытия пресс-форм для изготовления деталей из пластических масс.

Хромовые покрытия из тетрахроматного электролита толщиной 5—10 мкм могут быть применены для местной защиты поверхности стальных деталей при их газовой цементации или нитроцементации.

Состав тетрахроматного электролита следующий (г/л):

CrO_3	350—400
NaOH	40—60
H_2SO_4	2,5—2,7
Cr^{3+} (в пересчете на Cr_2O_3)	10—15

В некоторых случаях рекомендуется в электролит добавлять 0,5—10 г/л вольфраматов или солей магния, которые улучшают полируемость покрытий.

Рекомендуемая плотность тока должна быть в интервале 10—80 А/дм². Наиболее легко полируются на обычных войлочных кругах покрытия, полученные при 15—25 А/дм².

Приготовление электролита ведут следующим образом. Вначале растворяют CrO_3. Затем в электролит вводят NaOH, предварительно растворенный в небольшом количестве воды. При добавлении концентрированного раствора NaOH происходит сильное разогревание электролита. Поэтому необходимо введение NaOH осуществлять небольшими порциями при интенсивном охлаждении ванны. После полного охлаждения электролита в него вводит рассчитанное количество H_2SO_4.

Необходимое количество Cr^{3+} образуется в электролите при добавлении в него 1—2 г/л сахара или глюкозы. Возможно это сделать и путем введения H_2O_2 (см. с. 136).

Хромирование в тетрахроматном электролите ведут в ваннах, изготовленных из низкоуглеродистых сталей. Не допускается эксплуатация тетрахроматного электролита в ваннах, футерованных свинцом, так как Pb корродирует в этом электролите. Аноды используют из Pb—Sb сплава. Весьма важен контроль за работой источника тока. Нестабильность работы выпрямителя является основной причиной получения некачественных покрытий.

На рис. 21 приведены данные, характеризующие зависимость выхода хрома по току от условий электролиза.

К электролитам тетрахроматного типа относится электролит следующего состава (г/л):

CrO_3	400—420
$CaCO_3$	67—75
$CoSO_4$	15—20

Режим осаждения: $i_{ск}$ = 150—400 А/дм²; t = 18—23 °С; ВТ = 40—45 %

Микротвердость покрытий 900—1200.

Специфические неполадки в работе тетрахроматного электролита приведены в табл. 14.

Электролиты с добавками катионов цинка и кадмия. Электролиты, содержащие в своем составе катионы Cd^{2+} и Zn^{2+}, вводимые в раствор путем анодного травления соответствующих металлов, применяются для нанесения износостойких покрытий на детали, работающие в условиях воздействия сред повышенной агрессивности.

Состав хром-кадмиевого электролита следующий (г/л):

CrO_3	250—300
H_2SO_4	1,5—1,5
$Na_2Cr_2O_7$	7,5—10
Cd (металлический)	15—17
Na_2SiF_6	5—7,5

Режим осаждения: $i_{ск}$ = 45—60 А/дм²; t = 55—65 °С; ВТ = 20—24 %. При $i_{ск}$ = 45—50 А/дм² СН = 60 мкм/ч; аноды — сплав Pb—Sn

Хромовое покрытие содержит 0,3—0,5 % Cd.

Хром-цинковый электролит имеет следующий состав (г/л):

CrO_3	140—160
H_2SO_4	4—5
Zn (металлический)	5,5—6,5

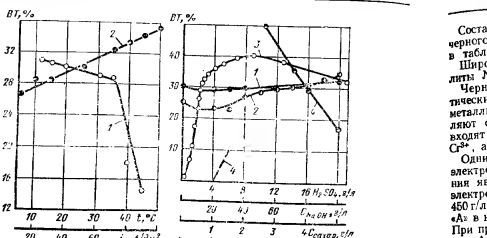


Рис. 21. Зависимость выхода хрома по току в тетрахроматном электролите от изменения: *а* — *t* (*1*) и $i_к$ (*2*); *б* — концентрации: *1* — NaOH; *2* — сахара; *3* — H_2SO_4; *4* — CrO_3

Режим осаждения: $i_к$ = 50÷70 А/дм²; *t* = 40÷50 °С; ВТ = 20÷25 %.

Температура электролиза оказывает решающее влияние на выход по току и свойства получаемых покрытий. Плотность тока незначительно влияет на эти показатели процесса. В покрытии содержится Zn в количестве 0,1—0,2 %.

В хром-кадмиевый и хром-цинковый электролиты Cd и Zn вводят путем анодного травления при $i_а$ = 5÷10 А/дм².

Электролиты для черного хромирования. Хромовые покрытия черного цвета обладают высокой защитной способностью и широко используются для нанесения защитно-декоративных и специальных слоев на различные детали машиностроительных и приборостроительных отраслей промышленности, медицинский инструмент, панели и т. д.

14. Неполадки при осаждении хрома из тетрахроматного электролита

Неполадки	Причины неполадок
Образование подгаров на краях деталей	Высокая плотность тока, высокая концентрация H_2SO_4, низкая концентрация CrO_3 при высокой концентрации NaOH, высокая концентрация Cr^{3+}
Осаждение покрытия темно-серого цвета	Низкая концентрация H_2SO_4 (ниже 1,5 г/л), высокое содержание Cr^{3+}
Хром твердый и плохо поддается полированию	Высокая температура электролиза (30—40 °С), чрезмерно высокая или чрезмерно низкая концентрация CrO_3
Низкая скорость осаждения покрытия	Низкая концентрация H_2SO_4, слишком высокая температура, слишком высокая или низкая концентрация NaOH при высокой концентрации CrO_3

Составы некоторых электролитов для черного хромирования приведены в табл. 15.

Широкое применение имеют электролиты № 5 и 8.

Черные хромовые покрытия практически не содержат в своем составе металлического хрома. Они представляют собой композицию, в которую входят оксиды и гидроксиды Cr^{2+} и Cr^{3+}, а также гидрид хрома.

Одним из наиболее эффективных электролитов для черного хромирования является разработанный в СССР электролит Метахром, содержащий 450 г/л CrO_3 и две специальные добавки: «А» в количестве 3 г/л и «Б» — 30 г/л. При приготовлении электролита добавка «А» предварительно растворяется при 60—70 °С в небольшом количестве воды. Электролит содержит также препарат Хромин в количестве 5 г/л.

Метахром обладает наиболее высокой технологичностью и стабильностью по сравнению с другими известными электролитами. Оптимальная температура электролиза 20—30 °С, плотность тока 15 А/дм². Возможен перегрев электролита до 50—60 °С. Плотность тока может варьироваться в интервале 5—100 А/дм².

Покрытия, полученные из электролита Метахром, обладают низким коэффициентом отражения света: 2 % в видимой части спектра и <1 % — в инфракрасной.

Электролиты на основе трехвалентных соединений хрома. Электролиты на основе Cr^{3+} имеют весьма ограниченное практическое применение, несмотря на то, что при осаждении хрома из таких электролитов электрохимический эквивалент хрома в 2 раза больше, чем при осаждении из растворов H_2CrO_4.

Электролиты на основе соединений Cr^{3+} недостаточно стабильны и не позволяют получать покрытия толщиной более нескольких микрометров.

Составы электролитов приведены в табл. 16.

Электролиты на основе соединений Cr^{3+} используются для нанесения покрытий без ванны способом натирания с применением специальных тампонов, кистей и других приспособлений, которые прямо контактируют с поверхностью покрываемой детали.

Одним из электролитов такого рода является электролит, имеющий следующий состав (г/л):

$Cr(C_2O_4)_3H_3H_2O$ в растворе CH_3OH 700

Режим осаждения: $i_к$ = 150÷400 А/дм²; ВТ = 20÷50 %; напряжение 15—18 В.

Другой электролит, рекомендуемый для указанной цели, имеет следующий состав (г/л):

$(CH_3COO)_3Cr$ . . . . . 260—280
$HCOONH_4$ . . . . . 375—400
винноислый калийнатрий . . . 15—17

Режим осаждения: $i_к$ = 270÷400 А/дм²; t = 45 °С; ВТ = 28 %; расход электролита 0,28 л/мин; pH = 4,5—5,7.

15. Составы электролитов (г/л) для черного хромирования и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита							
	1	2	3	4	5	6	7	8
CrO_3	250	400	250—400	250	150—400	250	250	200—400
CH_3COOH (99 %-ная)	—	6,0	5	—	—	—	3	—
NH_4VO_3	—	20	—	—	—	—	—	—
$Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$	—	—	—	—	15—75	—	2,5	—
$(NH_4)_2CO$	—	—	—	—	—	—	—	4—10
CrF_3	—	—	—	—	—	15	—	—
H_3BO_3	—	—	—	—	—	5	—	—
$NaNO_3$	3—5	—	—	—	0,1—0,4	—	—	—
Na_3AlF_6	0,2	—	—	—	—	—	—	0,2—1
HF	—	—	—	1,25	—	—	—	—
H_2SiF_6	—	—	—	—	1,5—3	—	—	—
Хромин	2—3	—	—	—	—	—	—	—
$i_к$, А/дм²	15—30	50—100	50—100	10—60	10—50	30—80	20—30	80—120
t, °С	18—25	10—30	10—30	18—25	18—25	15—25	60—70	18—40

16. Составы электролитов (г/л) на основе соединений трехвалентного хрома и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
$Cr_2(SO_4)_3$	200	300—400	160—200	160—200	250	—	—
$Cr(SO_4NH_4)_3$	—	—	—	—	—	340	—
$(NH_4)_2SO_4$	335	200—300	—	—	440	—	700
$NH_4SO_4NH_4$	—	—	—	—	—	550	760
Fe	1	—	0,1—0,2	0,1	—	—	—
$Co(NH_3)_6$	—	300—450	—	—	240	350	—
$HCONH_2$	—	3—20	120	—	—	—	—
		мл/л					
Na_2SO_4	—	—	120—140	120—140	—	—	—
H_3BO_3	—	—	25—35	25—35	50	50	—
NaF	—	—	7—9	—	—	—	—
NH_4F	—	—	—	7—9	—	—	—
$C_6H_2(OH)_3$	—	—	1—2	—	—	—	—
			мл/л				
H_2NCH_2COOH	—	—	—	1—1,5	—	—	—
pH	2,3—2,7	—	1,1—1,2	1,8—2,0	1,7—2,1	1,2—1,5	1,2—1,5
i_K, А/дм²	8—10	10—50	7—8	7—10	15—20	4—16	6—18
t, °C	40	25—37	25—30	25—30	40	30—40	40—50
ВТ, %	22—23	12—13	10—15	12—15	10—15	10—13	10—12

С помощью специальных приспособлений, предусматривающих вращение деталей и прижимаемых к ним анодных головок, через которые поступает электролит, происходит осаждение износостойких покрытий толщиной 0,1 мм и более

Электролиты с добавками органических соединений. Органические добавки вводят с целью повышения выхода хрома по току, повышения блеска, микротвердости и износостойкости покрытий, а также для улучшения РС. В некоторых случаях считается, что введение органических добавок стабилизирует электролит.

Органические добавки вводят как в электролиты на основе Cr^{3+}, так и на основе Cr^{6+}, несмотря на сильную окисляющую способность последних. Главная трудность использования органических добавок в электролитах хромирования — полное отсутствие методов аналитического контроля этих добавок.

Различные добавки, рекомендуемые для электролитов хромирования, приведены в табл. 17.

Скоростной электролит хромисиел. Электролиты этого типа отличаются высокой концентрацией H_2CrO_4 и применением в качестве катализирующей добавки анионов Cl^-, J^- или Br^-. Типовой состав электролита (г/л):

CrO_3 . . . . . 700—900
HCl (конц.) . . . . . 70—90 мл/л
(или KaCl) . . . . . 50—70.
Режим осаждения: t = 20÷23 °C; i_K = 30÷60 А/дм²; ВТ = 70÷75 %.

Электролиты для осаждения сплавов на основе хрома. Сплавы хрома с элементами группы железа получают из электролитов на основе трехвалентных соединений хрома (табл. 18), а сплавы с элементами 4, 5 и 6-й групп периодической системы элементов — из электролитов на основе шестивалентных соединений.

Осадки, полученные из электролита № 1, содержат хрома 12—21 %, из электролита № 2—12—15 %, из электролита № 4 — 50—60 %.

Введение в электролит хромирования HVO_3 позволяет получать сплавы Cr—V с содержанием ванадия до 0,5 %.

Для осаждения сплава Cr—Nb рекомендуется электролит, имеющий следующий состав (г/л):

CrO_3 . . . . . 200—300
HF . . . . . 15—20
H_2SiO_3 . . . . . 3—4
NH_4F . . . . . 0,5—2
Режим осаждения: t = 30÷40 °C; i_K = 20÷70 А/дм². ВТ = 25÷62 %. Осадки содержат до% 0,5 Nb.

Сплав Cr—Mo можно получить из электролитов, состав которых приведен в табл. 19. Первые два электролита предназначены для получения износостойких покрытий, которые наиболее эффективно используются при работе в средах, отличающихся повышенной агрессивностью. Содержание Mo в покрытиях возрастает при увеличении температуры электролиза (рис. 22) и практически не зависит от изменения плотности тока.

Электролит № 3 предназначается исключительно для получения защитно-декоративных покрытий системы Cu—Ni—Cr. Хромовые покрытия, легированные Mo, обладают высокой способностью к пассивации, и при переходе малого количества Mo в коррозионную среду соединения молибдена выполняют ингибирующую роль по отношению к трехвалентному защитному покрытию и основному металлу.

При введении в электролиты для получения сплавов Cr—Mo соединений V или Nb получают тройные сплавы Cr—Mo—V и Cr—Mo—Nb, которые отличаются большей пластичностью, чем покрытия хромом.

17. Органические добавки для электролитов хромирования

Тип электролита	Добавки	С добавок, г/л	Влияние на			
			ВТ	РС	БЛ	Т
ЗВ	Карбамид	1,8—2,0	+	—	+	—
	α-аминопропиновая кислота	0,3—0,5				
ЗВ	Монотиоланилин	0,25—0,30 моль/г	+	—	+	—
	α-аланин	0,5				
ЗВ	Монотиоланилин	0,025—0,04 моль/л	—	+	+	—
	Формальдегид	0,16—0,20 моль/л				
СР	Смесь сульфатов спиртов и алифатических оксикислот	5	+	+	—	—
СР	Натриевая соль пиридинсульфоновой кислоты	50	—	+	—	+
СТ	Метиленовый голубой	1—5	+	—	+	+
СТ	Галловая кислота	0,5—3	+	—	+	—
СТ	Сульфаниламид, сульфатиазол	7—10	—	—	+	—
СТ	Янтарная кислота	25—100	+	—	—	—
СТ	Дихлормалоновая кислота или ее соли	4—50	+	+	—	—
СР, СТ	Хромамин Б	4		+	—	+

Примечание. Принятые обозначения: «+» — добавка положительно влияет на соответствующий показатель (повышает или улучшает его); «—» — данных нет; ЗВ — электролит на основе трехвалентных соединений; СТ — стандартный электролит на основе хромовой кислоты; СР — саморегулирующийся электролит; ВТ — выход по току; РС — рассеивающая способность; БЛ — блеск; Т — твердость покрытий.

18. Составы электролитов (г/л) для получения сплавов хрома с элементами группы железа

№ электролита	Тип сплава	Компоненты электролита	C, г/л	pH	t, °C	$i_к$, А/дм²
1	Fe—Cr	$Cr_2(SO_4)_3$ $FeCl_2$ $(NH_2)_2CO$	140—15 2—30 180—200	1,0—1,4	28—32	20—30
2	Fe—Cr	$CrOHSO_4$ $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ $MgSO_4$ $(NH_4)_2SO_4$ Жидкое стекло Глицерин	40 13,5 20 100 1 0,5—1,3	0,8—1,3	53—55	20—3
3	Ni—Fe—Cr	$CrCl_3$ $NiCl_2$ $FeCl_3$ Na-лимонокислый NH_4Cl	140—200 25—30 12—20 50—70 130	0,2—0,3	28—32	25—30
4	Co—Cr	$CrCl_3$ $CoCl_2$ Na-лимонокислый HCl	130—150 5—20 20—25 50—60	1,0	49—52	50—8

19. Составы электролитов для осаждения сплава хром—молибден и режимы осаждения

№ электролита	Компоненты электролита	C, г/л	t, °C	$i_к$, А/дм²	η, %	Содержание Mo, %
	CrO_3 H_2SO_4 H_2MoO_4	230—250 2,3—2,5 28—30	40—50	30—60	22—24	0,5
	CrO_3 H_2SO_4 $(NH_4)_2MoO_4$	230—250 2,5—2,5 80—100	40—60	30—60	15—17	0,8—1,0
	CrO_3 NaF Na_2MoO_4	200—300 11—12 80—100	18—25	5—7	12—13	1,4

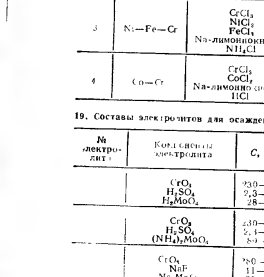


Рис. 22. Зависимость содержания молибдена в сплаве от температуры электролиза при C H_2MoO_4, г/л:
1 — 30, 2 — 20; 3 — 10

Покрытие сплавом Cr—Ti позволяет уменьшить наводороживание основного металла. Для получения этого сплава применяют электролит следующего состава (г/л):

CrO_3	250
H_2SO_4	4,5—5,0
Ti (в пересчете на металл)	5

Режим осаждения: t = 45—60 °C; $i_к$ = 40—120 А/дм². Содержание Ti в сплаве 0,05—0,5 % в зависимости от изменения состава электролита и режима электролиза

Сплавы Cr—Se получают при замене в электролите хромирования H_2SO_4 на H_2SeO_4. В сплаве до 20 % Se.

ХРОМИРОВАНИЕ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Нестационарные условия электролиза (реверсивный и пульсирующий ток, программное изменение режима электролиза, протечное и струйное хромирование) рекомендуются для улучшения физико-механических свойств хромовых покрытий: снижения ОЕИ и пористости, повышения пластичности и износостойкости.

Хромирование реверсивным током. Процесс позволяет вести хромирование при $i_к$ до 120 А/дм² без опасности получения покрытий с дендритами. При этом температура электролиза должна быть 50—70 °C. Чем выше температура, тем в большей степени снижаются $\sigma_{вн}$ в покрытии. Рассеивающая способность возрастает при уменьшении катодного $\tau_к$ и анодного $\tau_а$ периодов. Рекомендуемые длительности этих периодов следующие: $\tau_к$ = 1+5 мин; $\tau_а$ = 1+5 с. Рекомендуются длительности и другого порядка: $\tau_к$ — 15 мин; $\tau_а$ — 10 с.

Осадки, получаемые при рекомендуемых режимах ($\tau_к$ = 1+5 мин; $\tau_а$ = 1+5 с), обладают высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью (в силу их практической беспористости). Они имеют полублестящий или матово-молочный вид и не могут быть рекомендованы для декоративной отделки изделий.

Гладкие осадки могут быть получены толщиной до 0,3 мм. С целью полного исключения пористости покрытий процесс необходимо вести при наиболее кратких катодном и анодном периодах ($\tau_к$ = 1 мин; $\tau_а$ = 1 с). Наиболее высокая твердость покрытий получается при максимальной длительности указанных периодов.

Хромовые покрытия, получаемые методом реверсирования тока, в наименьшей степени снижают предел выносливости σ_{-1} стали.

Хромирование импульсным током. Импульсный ток позволяет интенсифицировать процесс путем увеличения плотности тока до 200—250 А/дм² при температуре электролиза 60—70 °C. Длительность импульса тока $\tau_и$ и длительность паузы $\tau_п$ должны быть в интервале 1—4 с. Рекомендуемый интервал: $\tau_и$ = 1+2 с; $\tau_п$ = 0,2+0,5 с.

Длительность импульса является фактором, определяющим скорость процесса, а длительность паузы — фактором, определяющим свойства покрытия.

Увеличение $\tau_п$ уменьшает количество H_2, поглощенного хромом, способствует получению матово-молочных покрытий, уменьшает их растрескивание.

Хромирование при $i_к$/const. Процесс состоит в изменении плотности тока во времени по схеме, представленной на рис. 23. Электролиз ведут при t = 60 °C. Начальная плотность тока высока (60 А/дм²), что необходимо для обеспечения прочного сцепления с основой. Затем плотность тока снижается до 25—35 А/дм² и идет осаждение защитного молочного слоя. Завершающий этап — подъем плотности тока до 60—65 А/дм², при которой осаждается внешний износостойкий слой. С целью избежать неблагоприятного изменения внутренних напряжений в покрытии снижение и увеличение $i_к$ производят не скачкообразно, а постепенно в течение 10—20 мин.

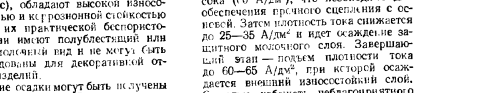


Рис. 23. Программа изменения плотности тока для получения беспористого и износостойкого хрома: τ_1, τ_2, τ_3, τ_4 — время осаждения четырех слоев покрытия; $\tau_п$ — время осаждения переходных слоев

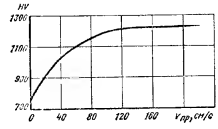


Рис. 24. Зависимость твердости хромового покрытия от скорости протока электролита ($v_{пр}$)

Проточное и струйное хромирование. Метод обеспечивает интенсификацию процесса и улучшение свойств покрытий. При проточном хромировании рекомендуется применять электролит с повышенной концентрацией H_2SO_4.

Состав этого электролита следующий (г/л):

CrO_3 . . . . . 290—300
H_2SO_4 . . . . . 3,5—7

Процесс используется для нанесения покрытий на внутренние и внешние поверхности деталей (цилиндры, втулки, валы, цапфы и т. д.). Расстояние между покрываемой поверхностью и поверхностью анода может быть от 3—5 до 10—15 мм. В табл. 20 приведены данные, характеризующие зависимость скорости нанесения покрытий от условий электролиза.

При высокой концентрации CrO_3 (280—300 г/л) плотность тока может быть увеличена до 300—400 А/дм², что

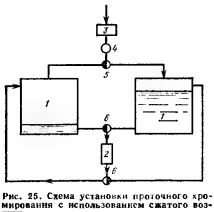


Рис. 25. Схема установки проточного хромирования с использованием сжатого воздуха

20. Скорость осаждения хрома в проточном электролите

Скорость протока электролита, см/с	$i_к$, А/дм²	t, °С	СП, мкм/ч
8—15	50	50	48—52
	75	60	68—72
	100	65	87—93
100—120	85	60	78—86
	110	65	97—107
	150	65	120—130

позволяет довести скорость осаждения хрома до 250—300 мкм/ч.

Микротвердость хромового покрытия возрастает при увеличении скорости протока до 80—100 см/с (рис. 24).

Циркуляция электролита в системе проточного хромирования обеспечивается насосами, изготовленными из титановых сплавов или из полимерных материалов. Возможно использовать для этой цели сжатый воздух в соответствии со схемой, приведенной на рис. 25. Эта установка состоит из двух герметичных емкостей *1*, изготовленных из титанового сплава, и ячейки хромирования *2*. Внутри емкостей расположены устройства для нагрева и охлаждения электролита. Воздух через фильтр *3*, редуктор *4* и кран *5* поступает в одну из емкостей, в которой создается избыточное давление 0,15—2 мПа. Под действием этого давления электролит направляется в ячейку, откуда вместе с выделившимися при электролизе газами вытесняется во вторую емкость, соединенную с атмосферой (вентиляцией). Соответствующим переключением кранов *5* и *6* возможно попеременное выдавливание электролита из одной или другой емкости.

Ячейка для хромирования гильз цилиндров в протоке (рис. 26) имеет полый анод, в котором равномерно по окружности чередуются каналы, через которые поступает электролит, и щели для отвода электролита через центральную полость анода. Электролит в межэлектродное пространство поступает через поперечные отверстия, имеющиеся в каналах, подводящих электролит в ячейку. В процессе электролиза гильза герметизируется с помощью

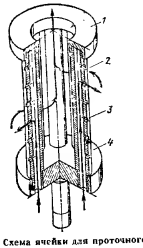


Рис. 26. Схема ячейки для проточного хромирования:
1 — центрирующее кольцо; *2* — трубка-канал для подвода электролита; *3* — радиальные каналы для подвода электролита; *4* — открытый диск

нижней плиты, в которой имеется кольцевая полость (распределитель электролита), и верхней крышки ячейки.

Устройства для проточного процесса могут быть выполнены как для наружного, так и для внутреннего хромирования, в том числе для одновременного покрытия всех цилиндров в блоке двигателя внутреннего сгорания.

На рис. 27 приведена схема установки для струйного хромирования, которая состоит из ванны *1*, вариатора *2*, позволяющего изменять в процессе хромирования частоту вращения детали. Электролит нагнетается центробежным насосом *3* через трубопровод *4* к насадке *5*. Расход электролита регулируется краном *6*. Насадка *5* с помощью зажимного приспособления *7* может располагаться на различном расстоянии от детали, а также перемещаться вдоль детали. Часть насадки, расположенная против поверхности хромируемой детали, выполнена из Pb или его соответствующего сплава и имеет отверстия или щели для истечения электролита.

При необходимости нанесения покрытий на внешние поверхности крупногабаритных валов осуществляют хромирование при неполном погружении этих валов. Хромируемый вал *1*

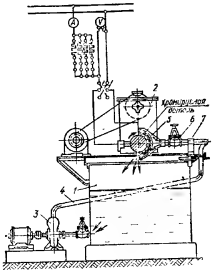


Рис. 27. Схема установки для струйного хромирования

(рис. 28) погружается в горизонтальную ванну *2* на глубину, равную 0,3—0,4 своего диаметра. Вал установлен на опорные подшипники *3*, которые одновременно выполняют функции контактных приспособлений. Вал приводится во вращение с частотой 10—30 об/мин с помощью двигателя *4*. Плоские или цилиндрические аноды *5* располагаются концентрично относительно поверхности хромируемого вала.

Хромирование в ультразвуковом поле. Применение ультразвука при хромировании рекомендуется как средство интенсификации процесса и способ, обеспечивающий получение прочносцепленных хромовых покрытий с деталями из алюминиевых и титановых сплавов. Помимо этого, хромирование в ультразвуковом поле позволяет получить покрытия повышенной твердости — до 1300—1400.

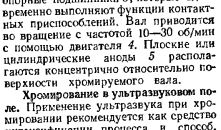


Рис. 28. Схема хромирования вращающегося вала

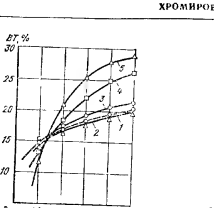


Рис. 29. Зависимость выхода по току от плотности тока при $t = 50$ °С и интенсивности ультразвука (Вт/см²):
1 — без ультразвука; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3; 5 — 4

При частоте ультразвука 20—40 кГц наибольшее влияние на скорость электроосаждения и свойства получаемых покрытий оказывает интенсивность ультразвуковых колебаний. На рис. 29 представлена зависимость выхода по току от плотности тока и интенсивности ультразвука. Из рисунка видно, что интенсивности 1 Вт/см² практически не изменяет выход по току. Наибольший эффект достигается при 4 Вт/см². При этом увеличение выхода по току может быть достигнуто лишь при высоких плотностях тока. Снижение плотности тока менее 60 А/дм² приводит к обратному эффекту — ультразвук снижает ВТ.

Наиболее целесообразно применять интенсивность ультразвука 3—4 Вт/см². Это дает возможность вести электроосаждение при плотности тока 200 А/дм².

При интенсивности ультразвука 2—3 Вт/см² и плотности тока 120—150 А/дм² скорость осаждения хрома составляет 130—140 мкм/ч.

На рис. 30 показана зависимость микротвердости хромовых покрытий от плотности тока и интенсивности ультразвуковых колебаний. Наибольшая твердость осадков получается при плотности тока 125—150 А/дм² при интенсивности ультразвука 3—4 Вт/см².

При использовании ультразвука для непосредственного хромирования алюминиевых сплавов поступают следующим образом. После обычной для этих сплавов подготовки детали под током погружают в электролит, в котором возбуждены ультразвуковые колебания интенсивностью 2—4 Вт/см². Начальная $i_k = 100 \div 150$ А/дм². За 5—7 мин плотность тока снижается до 60—70 А/дм² и одновременно выключается ультразвук.

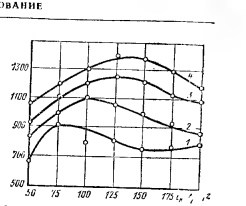


Рис. 30. Зависимость микротвердости хрома от плотности тока при $t = 60$ °С и интенсивности ультразвука (Вт см²):
1 — без ультразвука; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3

Осаждению хрома на титановые сплавы предшествует операция нанесения гидридной пленки в 30—40 %-ном растворе HCl или H_2SO_4 при $t = 60$ °С в течение 40 мин. Затем детали после промывки загружаются в ванну при интенсивности ультразвука 4—5 Вт/см². Спустя 1,5—2 мин на деталь подается $i_k = 200 \div 210$ А/дм², и электроосаждение при этих условиях ведут в течение 3—5 мин. При этом гидридный слой разрушается и на активированных участках начинает осаждаться хром. Спустя 3—5 мин ультразвук выключают, а плотность тока снижают до 55—60 А/дм².

В качестве источников ультразвуковых колебаний рекомендуется применять магнитострикционные преобразователи ПМС-38, ПМС-6М и ПМС-15А18. Расположение преобразователей в ванне хромирования зависит от размеров и количества загружаемых деталей. При хромировании крупногабаритных единичных деталей преобразователи удобно располагать на боковых стенках ванны. Для хромирования мелких и средних деталей предпочтительно расположение преобразователей на дне ванны.

При хромировании в ультразвуковом поле не рекомендуется использовать ванны со свинцовой футеровкой, поскольку Pb отслаивается в кавитационностойким материалам и разрушается под действием ультразвуковых колебаний. По этой же причине аноды из сплава Pb—Sb следует экранировать от ультразвуковых колебаний.

Многослойное хромирование. В целях сочетания в одном покрытии свойств осадков хрома, полученных при различных условиях электролиза, применяют многослойные (двухслойные) покрытия. Эти покрытия можно получить не только путем применения метода программного изменения режима электролиза (см. рис. 16).

При получении многослойных покрытий раздельным хромированием при различных условиях электролиза, при нанесении последующих слоев хрома необходимо в целях обеспечения прочного сцепления отдельных слоев соблюдать соответствующие технологические указания по нанесению хрома на хром (см. с. 142).

Износостойкое и коррозионно-стойкое покрытие получают путем осаждения молочного беспористого осадка хрома толщиной 20—30 мкм, поверх которого наносится блестящее износостойкое покрытие толщиной 30—50 мкм. Первый слой осаждают при $t = 70$ °С и $i_k = 25 \div 30$ А/дм², второй при $t = 50 \div 55$ °С и $i_k = 45 \div 50$ А/дм².

Такое двухслойное покрытие успешно применяется для защиты деталей от износа, работающих в агрессивной среде. В частности, таким способом рекомендуется хромировать валы машин для мокрого прядения льна.

Защитно-декоративное покрытие мерительного инструмента должно быть матово-блестящим и не должно захватываться руками при многократном использовании инструмента. Среди различных способов получения такого покрытия рекомендуется способ получения двухслойного покрытия, первый слой которого осаждается из тетрахроматного электролита. Этот слой, в силу специфики указанного электролита, получается матово-шероховатым и беспористым. Поверх указанного слоя наносят тонкое покрытие (5—10 мкм) молочно-блестящего хрома.

Первый слой покрытия осаждают из тетрахроматного электролита в течение 25—30 мин при $i_k = 25 \div 30$ А/дм². Второй слой — из стандартного электролита при $i_k = 15 \div 20$ А/дм² и $t = 48 \div 52$ °С.

Легкоприрабатывающееся покрытие, предотвращающее появление рисок и задиров в процессе эксплуатации, получают путем нанесения на обычное или стойкое покрытие тонкого покрытия (от 0,5 до 5 мкм) из тетрахроматного электролита. Внешнее более мягкое покрытие обеспечивает приработку в первый период эксплуатации. Толщина внешнего слоя покрытия зависит от конкретной детали и условий ее эксплуатации, в частности от величины нагрузки, допустимого зазора с сопряженной деталью и т. д.

При размерном хромировании мягкое покрытие наносят сразу же после нанесения основного слоя. В случаях, когда детали после хромирования шлифуют (механически обрабатывают) с целью обеспечения необходимых геометрических размеров и шероховатости поверхности, мягкое покрытие наносят после механической обработки.

Пористое хромирование. В целях обеспечения лучшей смачиваемости маслами, например, поверхностей цилиндров и гильз блоков двигателей внутреннего сгорания, а также поршневых колец, рекомендуется применять пористое хромирование. Пористые покрытия могут быть получены как электрохимическим, так и механическим методом.

Электрохимический метод пористого хромирования основан на том, что обычные хромовые покрытия, полученные из стандартного электролита, в результате возникающих в них внутренних напряжений имеют характерную сетку трещин (см. с. 151). Эта сетка трещин при частичном анодном или химическом травлении превращается в сеть каналов, способных удерживать на поверхности покрытия слой смазки. На практике находит применение только способ анодного травления, т. е. операция дехромирования.

В зависимости от режима электролиза в хромовом покрытии получаются мелкие, средние или крупные сетки пор (рис. 31). На диаграмме все они разделены на три группы. При низких температурах и высоких плотно-

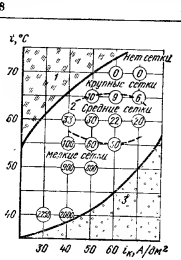


Рис. 31. Диаграмма осадков пористого хрома:

1 — бархатные, *2* — блестящие; *3* — грубошишковатые; ○ — количество плато на 1 мм²

стях тока покрытия имеют грубую поверхность, вследствие чего эти осадки (грубошишковатые) практически неприменимы. После анодного травления покрытий, полученных при низких плотностях тока и высоких температурах, на хроме появляется серовато-синий бархатистый налет, поэтому эти осадки называют бархатными. Сетка трещин, образующаяся в этих покрытиях, имеет каналы с характерными изломанными очертаниями. Важная особенность бархатных осадков — высокие антифрикционные качества.

Средняя часть диаграммы ограничивает область режимов получения

21. Режимы получения пористого хрома

Тип пористости	Пористость, плато/мм²	t, °C	$i_{к}$, А/дм²
Точечный	700—900	50±1	30—50
Канальчатый	30—300	60±1	40—60

22. Рекомендуемая интенсивность анодного травления осадков хрома различной толщины, полученных при различных температурах

δ, мм	$i_{а}\cdot\tau_{а}$, А·мин/дм²	Уменьшение δ, мм, при t, °C		Средняя ширина каналов, мкм, при t, °C	
		50	60	50	60
0,1	320	10—	15—	11—	17—
0,1—0,15	400	12	16	13	18
0,15	480				

наиболее часто применяемых пористых хромовых покрытий. В частности, мелкие сетки трещин рекомендуются для получения покрытий на поршневых кольцах, средние — на цилиндрах и гильзах блоков двигателей внутреннего сгорания (табл. 21). Первый тип пористости называют точечной, поскольку после механической обработки поверхность имеет вид, изъязвленный мелкими осповидными точками. Второй тип пористости получил название канальчатой.

Декромирование, т. е. выявление сетки трещин в покрытии, превращающее их в каналы, способные удерживать смазку, проводят в электролите обычного состава, близкого к стандартному. Процесс декромирования зависит только от количества электричества, прошедшего через хромовое покрытие, и не зависит от состава электролита, температуры и применяемой плотности тока (табл. 22). Произведение $i_{а}\cdot\tau_{а}$ называют интенсивностью анодного травления.

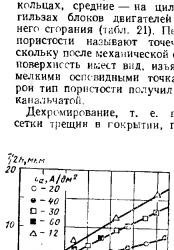


Рис. 32. Изменение толщины (*б*) покрытия (*а*) и половины ширины (1/2*b*) канала (*б*) при анодном травлении осадков хрома, полученных при температуре (°C):

1 — 65; *2* — 60; *3* — 50

На рис. 32 представлены графики, показывающие зависимость уменьшения δ хрома и травления стенки канала (0,5 ширины канала) для осадков, полученных при различной температуре электролиза, от интенсивности анодного травления.

Декромирование вызывает некоторое снижение твердости хрома (рис. 33). Твердость пористого хрома существенно зависит от температуры электролиза. Покрытия с наиболее густой сеткой трещин (мелкие сетки) в большей степени подвержены снижению твердости. При декромировании происходит снижение внутренних напряжений хромовых покрытий.

Износ и величина коэффициента трения пористых хромовых покрытий определяются температурой хромирования и интенсивностью анодного травления. Наиболее высокий коэффициент трения и наиболее низкая износостойкость характерны для покрытий, полученных при t = 55 °C, т. е. при промежуточной температуре, находящейся между температурами получения точечной (50 °C) и канальчатой (60 °C) пористости.

При увеличении интенсивности анодного травления до 450 А·мин/дм² износ покрытия и коэффициент трения возрастают незначительно. При дальнейшем увеличении интенсивности анодного травления указанные характеристики покрытия резко возрастают.

Механический метод получения пористых хромовых покрытий заключается в том, что перед хромированием на поверхности детали создается специальный маслоудерживающий рельеф в виде специальных канавок или лунок (углублений). Нанесение указанного рельефа осуществляется с помощью специального режущего или колющего инструмента.

Наиболее часто механическую пористость создают с помощью накатки

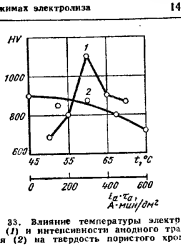


Рис. 33. Влияние температуры электролиза (*1*) и интенсивности анодного травления (*2*) на твердость пористого хрома

с целью получения углублений пирамидальной формы. Эти углубления располагаются в шахматном порядке на расстоянии 2 мм одно от другого. Размер углублений по основанию пирамида 0,3×0,3 мм. Диагональ квадрата располагается вдоль оси цилиндра. При нанесении слоя хрома 0,07—0,08 мм глубина лунки должна быть ~0,15—0,25 мм.

Углубления на зеркале цилиндра наносятся на расстоянии 10 мм от торца, обращенного к камере сгорания, и дальше, не доходя 50 мм до края, у нижней части (юбки цилиндра). При нанесении углублений на поршневые кольца лунки имеют меньший размер: глубина 0,05 - 0,07 мм, основание 0,15×0,15 или 0,2×0,2 мм, шаг накатки — 1,5 мм.

После накатки должно быть проведено хонингование поверхности с целью придания ей необходимой гладкости. Хромирование ведут в обычном электролите (например, стандартном) при режиме получения износостойкого покрытия.

С целью повышения прирабатываемости пористохромированных поршневых колец в некоторых случаях рекомендуется наносить на их поверхность покрытие из мягких металлов. Так, например, для этой цели на хром наносят слой Sn (5—10 мкм) или Pb (10—20 мкм). Увеличенная толщина Pb обусловлена тем, что при свинцовании кроющая способность ниже, чем при щелочном оловянировании.

Для указанной цели рекомендовано также наносить тонкий слой электро-

линейного Fe (5—7 мм) с последующим его скадмированием в щелочном растворе.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА

Размерное хромирование. При нанесении толстых износостойких покрытий как на новые детали, так и на ранее эксплуатировавшиеся (восстановление) требуется применять специальные подвесные приспособления и аноды. Это необходимо для равномерного осаждения покрытия, ибо электролиты для хромирования обладают низкой РС.

Процесс получения равномерных по толщине хромовых покрытий, частично или полностью исключающий окончательную механическую обработку деталей, получил название размерного хромирования.

Во многих случаях, например, при хромировании штампов, для размерного хромирования применяют профилированные аноды, воспроизводящие рельеф покрываемой поверхности. При завеске деталей в ванну следует учитывать, что при электролизе выделяется обильное количество газов, которые не должны скапливаться внутри детали или внутри подвески.

При хромировании внешней поверхности цилиндрических деталей в случаях, когда не применяются специальные подвесные приспособления с кольцевыми индивидуальными анодами, рекомендуется использовать круглые аноды диаметром 40—60 мм. Аноды располагают таким образом, чтобы вокруг каждой детали было не менее четырех анодов. Оптимальным межэлектродным расстоянием считается 100—150 мм. При сокращении этого расстояния до 50 мм наблюдается резкое снижение равномерности осаждения хрома. То же наблюдается при увеличении межэлектродного расстояния свыше 200—250 мм.

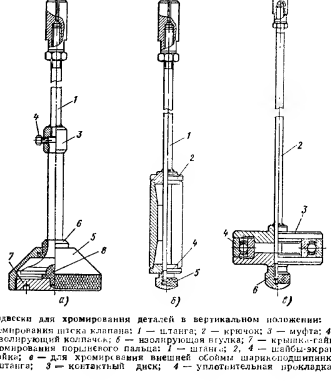


Рис. 34. Подвески для хромирования деталей в вертикальном положении:
а — для хромирования штока клапана: *1* — штанга; *2* — крючок; *3* — муфта; *4* — зажим и винт; *5* — изолирующий колпачок; *6* — изолирующая втулка; *7* — кронштейн-гайка; *8* — упор; *б* — для хромирования поршневого пальца: *1* — штанга; *2*, *4* — шайбы-экраны, *3* — крючок; *5* — гайка; *в* — для хромирования внешней обоймы шарикоподшипника: *1* — крючок; *2* — штанга; *3* — контактный диск; *4* — уплотнительная прокладка; *6* — гайка

При вертикальном завешивании деталей в ванну нижние края деталей должны отстоять от дна более чем на 200 мм. Расстояние от поверхности электролита 100—150 мм.

На рис. 34 показаны различные типы подвесных приспособлений для хромирования внешней поверхности деталей в вертикальном положении.

С целью улучшения равномерности осаждения хрома возможно вести хромирование деталей в горизонтальном положении. При этом необязательно непрерывное вращение деталей. Периодическое вращение осуществляют с помощью специального приспособления (рис. 35, *а*). Поворот деталей на угол 90° осуществляют перемещением рукояток-спиц, которые находятся выше уровня электролита. Поворот осуществляют до того момента, когда очередная спица выйдет из электролита. Периодичность вращения зависит от толщины нарастающего слоя следующим образом:

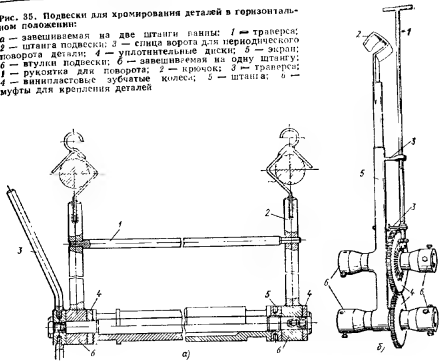
толщина слоя хрома, мм	До 0,1	0,1—0,2	Св. 0,2
интервал между поворотом детали на 90°С, мин	1.—20	20—30	30—45

Периодическое вращение деталей возможно проводить и при иной конструкции подвесного приспособления, когда одновременно осуществляется вращение нескольких деталей (рис. 35, *б*).

При горизонтальном положении деталей в электролите хромирование ведут с плоскими анодами, отстоящими от поверхности деталей на 100—150 мм.

При хромировании внутренней поверхности ци-

Рис. 35. Подвески для хромирования деталей в горизонтальном положении:
а — завешиваемая на две штанги ванны: *1* — траверса; *2* — штанга подвески; *3* — спица ворота для периодического поворота детали; *4* — уплотнительные диски; *5* — экран; *6* — втулки подвески; *б* — завешиваемая на одну штангу: *1* — рукоятка для поворота; *2* — крючок; *3* — траверса; *4* — винипластовые зубчатые колеса; *5* — штанга; *6* — муфты для крепления деталей



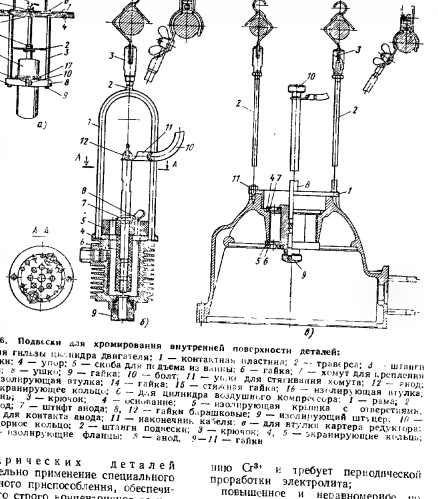


Рис. 36. Подвески для хромирования внутренней поверхности деталей:
а — для гильзы цилиндра двигателя; *1* — контактная пластина; *2* — траверса; *3* — подвеска; *4* — упор; *5* — скоба для подъема из ванны; *6* — гайка; *7* — хомут для крепления гильзы; *8* — ушко; *9* — гайка; *10* — болт; *11* — ухо для стягивания хомута; *12* — анод; *13* — изолирующая втулка; *14* — гайка; *15* — стяжная гайка; *16* — изолирующая втулка; стержень; *3* — крючок; *4* — основание; *5* — изолирующая крышка с отверстиями; *6* — анод; *7* — шпиц анода; *8, 12* — гайки барашковые; *9* — изолирующий штифт; *10* — кабель для контакта анода; *11* — наконечник кабеля; *в* — для втулки картера редуктора: *6, 7* — изолирующие фланцы; *8* — анод, *9—11* — гайки

линдрических деталей обязательно применение специального подвесного приспособления, обеспечивающего строго концентричное взаимное расположение хромируемой и анодной поверхностей. На рис 36 показаны различные типы подвесок, используемых для хромирования внутренней поверхности деталей. Оптимальное межэлектродное расстояние при хромировании на указанных подвесках составляет 15—20 мм.

Особенности хромирования внутренней поверхности следующие:

меньшая поверхность анода S_a по сравнению с хромируемой поверхностью $S_к$, что приводит к накоплению Cr^{3+} и требует периодической проработки электролита;

повышенное и неравномерное по высоте сопротивление электролита в связи с газовыделением внутри в ограниченном пространстве хромируемой цилиндрической детали.

Последняя особенность процесса требует для обеспечения равномерности осаждения покрытий применять конические аноды. Конусность анодов определяют по уравнению

$$\frac{d_1 - d_2}{l} = K,$$

где d_1 и d_2 — соответственно верхний и нижний диаметры анода; l — высота хромируемого цилиндра (рис. 37).

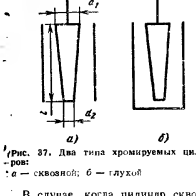


Рис. 37. Два типа хромируемых цилиндров:
а — сквозной; *б* — глухой

В случае, когда цилиндр сквозной (рис. 37, *а*), коэффициент К принимают равным 1/30. При хромировании цилиндра, имеющего дно (рис. 37, *б*) (глухой цилиндр), К = 1/50.

В целях улучшения равномерности нанесения хромовых покрытий применяют экранирование краев деталей, так как на этих участках вследствие концентрации силового поля и соответствующего увеличения плотности тока, по сравнению со средней, осаждается более толстое покрытие

Экраны обычно выполняют из стали, и они имеют вид цилиндров (внешнее хромирование) или колец (внутреннее хромирование). Экраны могут быть установлены как вплотную к детали, так и на некотором от нее расстоянии (рис. 38). Как правило, экраны должны иметь диаметр, равный диаметру детали. Экраны, установленные на некотором расстоянии от детали (рис. 38, *б*), могут иметь диаметр, больший (внешнее хромирование) или меньший (внутреннее хромирование), чем диаметр покрываемой детали. Экраны, отстоящие от детали, могут быть выполнены в виде колец из проволоки.

Зависимость высоты экрана h_1 от толщины необходимого покрытия (экран диаметром, равным диаметру детали, расположен вплотную к детали) приведена ниже.

Толщина слоя хрома, мм	До 0,1	0,1—0,2	Св. 0,2
Высота экрана h_1, мм	10	20	30

Между толщиной необходимого покрытия и возможным расстоянием

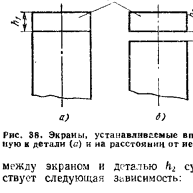


Рис. 38. Экраны, устанавливаемые вплотную к детали (*а*) и на расстоянии от нее (*б*)

между экраном и деталью h_2 существует следующая зависимость:

Толщина слоя хрома, мм	До 0,05	0,05—0,1
расстояние (h_2), мм, между деталью и экраном с диаметром:		
равным диаметру детали	3—4	2—3
большим диаметра детали	7—8	5—7

Плунжеры, золотники, краны и некоторые другие детали имеют ту особенность, что их хромируемые поверхности, представляющие собой узкие пояски, разделены канавками, имеющими различную ширину (рис 39). Для таких деталей весьма важным является сохранение острых кромок указанных поясков. Это достигается либо взаимным экранированием краев поясков, либо заполнением канавок свинцом или постановкой в них специально изготовленных пружинящих полуколец (экранирование).

При хромировании деталей, имеющих поперечные канавки, не требуется применения экранов в следующих случаях:

при толщине покрытия 10—15 мкм, если ширина канавок не превышает 5 6 мм;

при толщине покрытия 20—30 мкм, если ширина канавок не превышает 3—4 мм.

В связи с высокими требованиями,

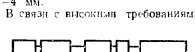


Рис. 39. Схема детали с узкими поперечными канавками (деталь типа плунжера)

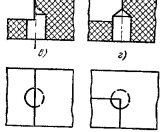


Рис. 40. Типы отверстий и трубок, имеющих различные коэффициенты сопротивления

предъявляемыми к шероховатости хромируемых в размер плунжеров, золотников и кранов, рекомендуется покрывать эти детали при максимальном допустимой плотности тока.

В целях достижения необходимой эффективности применения экранов осаждающийся на их поверхности слой хрома должен периодически удаляться. В противном случае вырастающие на краях экранов дендриты вызывают ухудшение распределения тока и металла на поверхности деталей.

Для улучшения равномерности осаждения хромовых покрытий вместо металлических экранов могут быть применимы экраны из непроводящих материалов — плексигласа, винипласта и т. д.

Неметаллические приспособления используются также при хромировании сложнопрофилированных деталей при применении метода дозированиятока. Сущность этого метода * состоит в том, что деталь помещается в непроводящий закрытый экран, а ток со стороны электролита подводится по трубкам и отверстиям с заданным омическим сопротивлением. При этом диаметр дозирующих отверстий этих тоководов рассчитывается по уравнению

$$D = 2\frac{(l_1 + k_2) + \sqrt{(l_1 + k_2)^2 + \pi R l \varkappa}}{\pi R \varkappa},$$

где D — диаметр отверстия; k_1 и k_2 — коэффициенты, учитывающие сопротивление на входе и выходе; l — длина трубки или толщина стенки, через которую проходит отверстие; $\varkappa$ — удельная электропроводимость электролита; R — сопротивление отверстия, которое определяется из величины дозируемого тока I и расчетного напряжения U_R ($R = U_R/I$).

Расчетное напряжение — падение напряжения в дозирующих отверстиях (трубках) составляет более 50 % общего напряжения на ванне. Общее напряжение на штангах ванны при применении метода дозирования тока возрастает до 16—24 В при хромировании с $i_k = 30 \div 60$ А/дм².

На рис. 40 представлены различные типы отверстий и трубок для подвода тока. При наличии входа и выхода отверстия в плоской стенке при толщине стенки не менее диаметра отверстия (рис. 40, *а*) $k_1 = k_2 = 0,45$. В случае, если длина выступающего из стенки конца трубки малой толщины больше, чем один диаметр (рис. 40, *б*), $k_1 = 0,45$ (на выходе из плоского экрана). Для свободного конца трубки $k_2 = 0,4$. При выходе отверстия в ребро прямого угла (рис. 40, *в*) $k_1 = 0,45$; $k_2 = 0,75$. При входе отверстия в вершину прямого угла (рис. 40, *г*) $k_1 = 0,45$; $k_2 = 1,5$.

В качестве примера применения метода дозирования тока можно указать на способ расположения перфорированного экрана перед хромируемой поверхностью (рис. 41), при котором неравномерность осаждения слоя не превышает 5 %. Отверстия располагаются в шахматном порядке; при этом расстояние между отверстиями должно быть равно расстоянию между экраном и деталью h. При приближении экрана резко увеличивается толщина покрытия на участках, расположенных против отверстия. Не берут, при некотором удалении экрана от поверхности детали равномерность покрытия повышается. Однако для выполнения соотношения $a/h \geq 2$ раза приводит к необходимости увеличения числа отверстий в приспособлении в 4 раза.

На рис. 42 показано приспособление для одновременного хромирования торцов и боковой поверхности цилиндрической детали. При этом кромки цилиндра экранируются угловыми выступами приспособления. Такое приспособление обеспечивает разброс при заданной толщине слоя хрома в пределах 5—10 %. Метод дозирования тока успешно применим при нанесении покрытий на сложнопрофилированные детали, отдельные поверхности которых находятся на неодинаковых расстояниях от поверхности анода, а также для покрытия внутренних поверхностей и покрытия отверстий в различных деталях.

Изоляция деталей. В целях экономии электроэнергии и материалов при осаждении хрома на детали необходима изоляция мест, не подлежащих покрытию. Это следует проводить еще и потому, что на тех участках поверхности, на которых достигается низкая i_k, и достаточная для выделения хрома, происходит большее наводороживание, чем на участках, на которых идет хромирование.

Изоляции также подлежат поверхности подвесных приспособлений, за исключением участков, выполняющих роль контактов с деталью или с штангой ванны.

Для изоляции деталей используются различные лаки и эмали, стойкие в горячем растворе CrO_3. С этой целью применяют различные хлорвиниловые лаки, например ХВЛ-21, или клей ХВК-2А с добавкой 5 % талька. Удобно применение различных полимерных пленок и лент — полихлорвиниловых, полиэтиленовых. При хромировании небольших поверхностей на крупногабаритных деталях используют чехлы из полимерных пленок.

Возможна защита нехромируемой поверхности тонким листовым свинцом или алюминиевой фольгой. Для изоляции подвесок помимо лаков и пленок применяют горячее нанесение различных полимерных материалов (например, винипласт). Это осуществляется путем напыления или наваривания указанных материалов на подвесные приспособления (см. с. 89).

Предотвращение чрезмерного уноса электролита. Унос электролита с пузырьками выделяющихся газов может быть предотвращен с помощью препарата хромин, введение которого в количестве 2—3 г/л снижает поверхностное натяжение электролита. Препарат хромин выпускается в виде специальных таблеток, хорошо растворимых в электролите. В связи с тем, что наличие в растворе хромина вызывает необходимость увеличения времени осаждения толстых покрытий (вследствие внутренних напряжений, снижение

* Метод изобретен В. Г. Шульгиным.

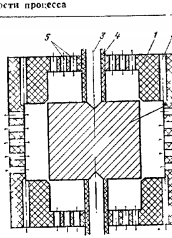


Рис. 42. Приспособление для равномерного хромирования торцов и боковой поверхности цилиндрической детали:

1 — экран; 2 — детали; 3 — токопроводы и крепление детали; 4 — изоляция токоподводов; 5 — дозирующие отверстия

износостойкости и т. д.), этот препарат рекомендуется использовать только при защитно-декоративном хромировании.

Другим аналогичным препаратом является Хромоскан, вводимый в электролит в качестве 0,15 г/л.

Эффективным методом снижения уноса электролита является применение специальных поплавков в виде шариков или цилиндров из полиэтилена, полистирола, полипропилена или других полимерных материалов.

При применении поплавков унос электролита уменьшается в 1,5—2 раза. Помимо этого, поплавки являются препятствием для чрезмерного испарения, снижая его в 2,5—3 раза. Наличие поплавков на поверхности электролита ускоряет его нагрев и стабилизирует температурный режим хромирования.

Поддержание постоянного уровня электролита осуществляют путем периодического добавления раствора из ванны улавливания электролита. Это — ванна с теплым раствором непроточной воды, в которую детали должны погружаться для первичной промывки сразу же после их извлечения из ванны хромирования. Доведение уровня электролита до нормы производят до начала или после окончания рабочей смены.

Рис. 43. Влияние отпуска на предел выносливости σ_{-1} хромированной стали 30ХГСНА (HRC 45—49):

1 — шлифование, хромирование, шлифование; 2 — шлифование, отпуск, хромирование, шлифование; 3 — шлифование, хромирование, шлифование, отпуск; 4 — шлифование, отпуск, хромирование, отпуск, шлифование; 5 — шлифование, отпуск, хромирование, отпуск, шлифование; число циклов соответствующее значениям 100000, 200000, 2000000, 4000000.

Электролит для хромирования не реже одного раза в месяц должен декантироваться — сливаться во вспомогательную емкость с целью удаления осадка, накапливающегося на дне ванны. Для этого проводят также периодическую фильтрацию раствора с применением кислотостойких фильтрующих материалов. По окончании рабочей смены рекомендуется с помощью магнита или специальных приспособлений извлечь из ванны случайно упавшие детали, подвески или другие металлические предметы во избежание нежелательного накопления в растворе ионов растворившихся металлов.

Окончательная обработка хромированных деталей. Термическую обработку после нанесения защитно-декоративных покрытий, как правило, не производят. После нанесения износостойких покрытий с целью обезводороживания проводят нагрев на воздухе или в масле при температуре 200—250 °С в течение 2—2,5 ч. Однако такая термическая обработка рекомендуется лишь для тех деталей, которые в процессе эксплуатации не могут подвергнуться усталостному разрушению.

Отпуск хромированных деталей при t = 200 °С в течение 2 ч после шлифования приводит к еще большему (на 30 %) снижению предела выносливости σ_{-1} стали, чем это наблюдается после хромирования без термической обработки. Повышение σ_{-1} хромированных деталей может быть достигнуто проведением отпуска при 450—500 °С и проведением трехкратного отпуска при 200 °С: до хромирования, после хромирования и после окончательной механической обработки (рис. 43).

Возможность использования высокотемпературного отпуска ограничена изменением физико-механических свойств стали и покрытия. Проведение трехкратного отпуска наиболее целесообразно для большинства деталей, испытывающих в процессе эксплуатации циклические знакопеременные нагрузки.

После хромирования припуск на шлифование и хонингование не должен превышать 15—30 % толщины нанесенного слоя. При толщине слоя от 0,05 до 0,1 мм припуск не должен превышать 15—20 %, а при δ более 1,0 мм — 25—30 %.

Режимы наружного шлифования кругами из электрокорунда зернистостью 25—16 твердостью СМ1—С1 на керамической связке со скоростью 30—35 м/с для получения различной шероховатости

Ra, мкм	t_1, мм/дв. ход	t_2, мм/об	$v_д$, м/мин	Число зачистных ходов
0,08—0,16	0,005—0,010	3—6	15—30	5—30
0,16—0,32	0,010—0,015	6—10	15—30	1—5
0,32—0,63	0,010—0,020	10—15	30—60	—
0,63—1,25	0,030—0,040	20—30	30—60	—

Примечание. Принятые обозначения: t_1 — поперечная подача; t_2 — продольная подача; $v_д$ — окружная скорость детали.

Шлифование снижает микротвердость покрытий на 4—5 % и увеличивает пористость (плато на 1 мм²) в 1,5—14 раз. Степень снижения микротвердости и увеличения пористости возрастает с увеличением снимаемого припуска. При снятии припуска от 0,01 до 0,15 мм микротвердость снижается от 5 до 25 %, а пористость увеличивается от 2 до 60 раз.

В табл. 23 и 24 приведены рекомендуемые режимы шлифования хромовых покрытий абразивными и алмазными кругами.

Хонингование хромированных деталей осуществляется абразивными или алмазными брусками (табл. 25 и 26). Наилучшие результаты при хонинговании дает применение керосина в качестве СОЖ при ее подаче со скоростью не менее 4 л/мин.

Притирка хромированных деталей осуществляется обычными абразивными пастами. При этом введение в пасты 6—10 % HCl ускоряет притирку и повышает качество поверхности. После притирки пастой, содержащей HCl, требуется тщательная промывка деталей.

При шлифовании хромированных деталей, особенно из высокопрочных сталей, возникает опасность образования под слоем хрома шлифовочных трещин. В целях исключения появления этих трещин необходимо, чтобы шлифовальный круг соответствовал следующим требованиям:

материал зерна . . .	нормальный электрокорунд 13А, 14А, 15А, белый электрокорунд 22А, 23А, 24А, 25А
зернистость . . .	25—50
твердость . . .	СМ1—С1
структура . . .	5—12
связка	керамическая (К); бакелитовая (Б)

При этом должен быть выполнен следующий режим резания:

подача стола:	
поперечная, мм/дв. ход	0,005—0,015
продольная, мм/об . . .	2—10
окружная скорость, м/с	
круга	20—35
детали, не менее . . .	0,2
расход СОЖ, л/с, не менее	0,4

24. Режимы наружного шлифования алмазными кругами АСО 50/63Б1—100 для получения различной шероховатости

Ra, мкм	t_1, мм/дв. ход	t_2, мм/об	$v_д$, м/мин	$v_{кр}$, м/с	Число зачистных ходов
0,04—0,08	0,0025—0,01	2—3	10—20	24—28	3—5
0,08—0,16	0,0050—0,01	3—4	10—20	30—40	1—2
0,16—0,32	0,0050—0,01	3—5	10—50	30—50	1
0,32—1,25	0,005—0,01	3—5	10—50	50—60	—

Примечание. Принятые обозначения: $v_{кр}$ — окружная скорость круга, остальные см. в табл. 23.

25. Режимы хонингования брусками из белого электрокорунда на керамической связке зернистостью 4—5 для получения различной шероховатости

Ra, мкм	Твердость брусков	v_0, м/мин	$v_{пр}$, м/мин	Расход СОЖ, л/мин
0,02—0,04	СМ—СТ1	40—60	6—10	12—20
0,04—0,16	М1—М3 СМ1—СТ1	20—150	2—20	5—10 10—20
0,08—0,16 0,16—0,32	М1—М3 М1—М3		2—15 15—20	3—10 1—3

Примечание. Принятые обозначения: v_0 — скорость окружная хонинговальной головки; $v_{пр}$ — скорость возвратно-поступательного движения хонинговальной головки.

26. Режимы хонингования алмазными брусками АСО (125/100—М20) М1—100 при $v_{пр}$ = 6,2—10 м/мин и v_0 = 25—40 м/мин для получения различной шероховатости

Ra, мкм	$p \cdot 10^{-5}$, МПа	Расход СОЖ, л/мин
0,02—0,04	0,1—0,3	20—30
0,04—0,08 0,08—0,16	0,3—0,4	15—20
0,16—0,32 0,32—0,63	0,5—0,6 1,0—1,2	10—15

Примечание. Принятые обозначения: p — давление брусков на поверхность детали

ОСНОВНЫЕ НЕПОЛАДКИ ПРИ ХРОМИРОВАНИИ

Помимо специфических неполадок, возможных при осаждении хрома из саморегулирующихся и тетрахроматного электролитов, приведенных на с. 136, 138 при хромировании возможны другие дефекты, общие для большинства электролитов хромирования (табл. 27).

27. Общие неполадки при хромировании

Неполадки	Причины неполадок
Отслаивание покрытия	Неудовлетворительная механическая обработка, в частности образование прижогов при шлифовании Неудовлетворительное обезжиривание или декатирование загрузки холодных деталей под током
Частично покрытие поверхности деталей	В начале хромирования не было толчка тока Низкая плотность тока на отдельных участках поверхности из-за неправильной установки экранов, неудачного расположения анодов или взаимного экранирования соседних деталей Неудовлетворительное обезжиривание или декатирование Образование газовых мешков из-за неправильной завески деталей из неудачной конструкции подвесного приспособления
Наросты, пригар на выступающих участках и краях	Близкое расположение анодов к детали Отсутствие или неправильное экранирование Чрезмерно высокая плотность тока при данной температуре

Продолжение табл. 27

Неполадки	Причины неполадок
Чрезмерное напряжение на штангах ванны	Образование плотной пленки на поверхности анодов Чрезмерно высокое содержание в электролите Cr^{3+} и Fe^{3+} Плохой контакт со штангой подвески или анода
Серое покрытие, имеющее на своей поверхности мелкие черные точки	Недостаток H_2SO_4 в электролите Ошибка при анализе H_2SO_4, результат которого завышен
Низкая кроющая способность электролита, осадки серые	Высокая концентрация H_2SO_4 в электролите Загрязнение электролита HNO_3
Серое покрытие на нижней части детали	Малое расстояние между нижней частью детали и дном ванны Длина анодов значительно меньше длины детали
Отсутствие покрытия вокруг отверстий	Не произведена заделка отверстий специально изготовленными пробками или свинцом
Темные осадки, прекращение осаждения хрома, растворение свинцовой футеровки	Присутствие HNO_3 в электролите
Быстрое накопление Cr^{3+} в электролите	Чрезмерно высокая анодная плотность тока по сравнению с катодной
Чрезмерное дендритообразование на поверхности толстых хромовых покрытий	Низкая температура электролита при данной плотности тока Отсутствие Cr^{3+} в электролите при содержании H_2SO_4 на предельно высоком уровне
Появление раковин и надиров на пористом хромовом покрытии в процессе эксплуатации	Не соблюден температурный режим хромирования Для выявления пор принята недостаточная интенсивность анодного травления
Неудовлетворительный осадок хрома на верхней части детали	Малое расстояние верхней плоскости детали от уровня электролита
Низкая скорость осаждения хрома по сравнению с расчетной	Ошибка при расчете поверхности детали Плохой контакт подвески со штангой или детали с подвеской Чрезмерно массивные экраны Слишком высокое содержание CrO_3 Наличие в электролите следов HCl или HNO_3 Чрезмерно высокая температура при данной плотности тока

ингибиторы, так как возможно растравливание и наводороживание стали. Скорость растворения хрома в растворе HCl в зависимости от ее концентрации и температуры колеблется в пределах 100—200 мкм/ч.

После удаления хрома со стальных деталей необходимо проводить обезводороживание в течение 2—2,5 ч при $t = 200 \div 250$ °С.

Электрохимический способ более безопасен по сравнению с химическим. Он особенно эффективен при снятии толстых хромовых покрытий со стальных деталей. Раствор для снятия покрытий содержит 100—150 г/л NaOH или KOH. Обработку ведут на аноде, используя в качестве катодов стальные пластины. Температура $t = 20 \div 35$ °С, анодная плотность тока $i_a = 5 \div 20$ А/дм². Опасно присутствие в растворе хлоридов, способных вызвать растравливание и потемнение стали.

При удалении хрома с никеля концентрация щелочи должна быть 40—50 г/л, $at = 18 \div 20$ °С.

Для удаления покрытий с цинковых отливок рекомендуется раствор следующего состава (г/л):

Na_2S	30
NaOH	20

Режим работы: $t = 20 \div 25$ °С; $i_a = 2 \div 4$ А/дм².

Снятие хрома со стальных деталей может быть осуществлено при $i_a = 15 \div 20$ А/дм² в отработанном электролите хромирования.

Глава 8. ЦИНКОВАНИЕ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Цинковые покрытия применяются для защиты от коррозии стальных деталей:

эксплуатирующихся в наружной атмосфере различных климатических районов, в атмосфере промышленных районов (загрязненной SO_2), в закрытых помещениях с умеренной влажностью или загрязненных газами и продуктами сгорания (детали машин, крепежные детали, листы, проволока, детали ширпотреба и др.);

соприкасающихся с пресной водой при температуре не выше 60—70 °С (водопроводные трубы, питательные резервуары, предметы домашнего обихода);

эксплуатирующихся при температурах до 300 °С;

находящихся в эксплуатации в контакте с топливами, содержащими сернистые соединения, и маслами (бензобаки, бензино- и маслопроводы и др.).

Для повышения коррозионной стойкости Zn покрытия подвергают хроматированию или фосфатированию. Хроматированные или фосфатированные Zn покрытия имеют удовлетворительную коррозионную стойкость при контакте деталей с топливом, содержащим сернистые соединения.

Покрытия Zn для деталей, находящихся внутри изделий при затрудненном обмене воздуха между внутренним пространством и внешней средой и наличии в замкнутом пространстве органических материалов, которые при старении выделяют летучие агрессивные вещества, рекомендуется применять с дополнительной защитой и лакокрасочными покрытиями.

Цинкование не следует применять для деталей, эксплуатирующихся в условиях морской атмосферы и в тропиках. Цинковые покрытия на деталях, эксплуатирующихся в тропиках, могут применяться при условии дополнительной защиты (окраска или периодически возобновляемая смазка).

Цинк принадлежит к электроотрицательной группе металлов; его стандартный потенциал минус 0,763 В.

Загрязненный примесями других металлов Zn сравнительно легко растворяется в кислотах и щелочах. Химически чистый Zn растворяется в них медленно вследствие того, что водород, который при этой реакции должен выделяться, имеет на Zn высокое перенапряжение.

Реагирует Zn также с H_2S и сернистыми соединениями, образуя сернистый цинк. В сухом воздухе Zn почти не изменяется. Во влажном воздухе и в воде, содержащей CO_2 и O_2, он покрывается пленкой, состоящей из $ZnCO_3$, которая защищает металл от дальнейшего разрушения.

В условиях тропиков цинковое покрытие нестойко. Особо значительна скорость коррозии Zn в атмосфере промышленного города.

Скорость коррозии Zn (мкм за 1 год) составляет: 0,5 при чистой сухой атмосфере (пустыня); 1,0—1,5 в сельской местности умеренного климата; до 5 при чистой влажной атмосфере тропиков; 6—8 в городе с атмосферой, загрязненной газами (CO_2, SO_2, H_2S); до 20 в городе с особо загрязненной атмосферой; 4—20 в атмосфере приморья.

Большое влияние на скорость коррозии Zn оказывает величина pH среды. В интервале pH 7—12 скорость коррозии Zn минимальна; она возрастает при отклонении от указанных значений.

Образующиеся в процессе коррозии Zn продукты, частично заполняя поры в покрытии, несколько уменьшают скорость коррозии. Защитное действие Zn сохраняется не только при наличии пор, но и при других дефектах покрытия (царапины, забоины).

Анодный характер защиты стали цинковым покрытием нарушается при температуре выше 70 °С. Защитное действие Zn покрытия резко ослабляется также в атмосфере, содержащей продукты органического происхождения, например, синтетические смолы, олифу, хлорированные углеводороды.

Защитные свойства Zn покрытия определяются его толщиной и равномерностью осаждения. Покрытия Zn хорошо выдерживают изгибы и развальцовку. Пайка оцинкованных деталей мягкими припоями производится с применением активных флюсов ($ZnCl_2$ и $Zn(BF_4)_2$), контактная сварка же осуществляется с затруднением.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Zn

Цинкование производят в простых (кислых, сернокислых, хлористых, борфтористоводородных) и сложных комплексных (цианистых, цинкатных, пирофосфатных, аммиакатных, аминокомплексных с различными органическими аддендами и др.) электролитах.

Качество осадков и скорость их осаждения зависят от природы и состава электролитов, которые в значительной степени определяются характером и степенью изменения катодных потенциалов (рис. 1). Чем резче выражена катодная поляризация, тем более мелкозернистые и равномерные

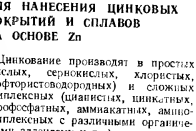


Рис. 1. Катодная поляризация в электролитах цинкования (без перемешивания)

1 — сернокислый (1,5 н. $ZnSO_4$, 0,3 н. $Al_2(SO_4)_3$, 0,3 н. Na_2SO_4) при pH 4,5; *2* — состав электролита № 1 (см. табл. 2); *3* — состав электролита № 5 (см. табл. 6); *4* — состав электролита № 1 (см. табл. 7); *5* — состав электролита № 1 (см. табл. 6); *6* — состав электролита № 4 (см. табл. 6); *7* — состав электролита № 3 (см. табл. 4)

по толщине покрытия осаждают детали.

В кислых электролитах без специальных добавок катодная поляризация невелика (см. рис. 1, кривая *1*), хотя осадки из кислых электролитов удовлетворительны по структуре, не менее равномерны по толщине осадка, чем из цианистых и других комплексных электролитов. Допустимая плотность тока и скорость осаждения в кислых электролитах могут быть значительно выше, чем в комплексных. Наиболее эффективными являются борфтористоводородные электролиты, так как они обладают высокими буферными свойствами.

Кислые электролиты применяют главным образом для цинкования изделий простой формы (листы, лента, проволока, стержни, пластины и т. п.).

Осаждение цинка из цианистых электролитов происходит при высокой катодной поляризации, особенно при большом содержании свободного CN⁻ (см. рис. 1, кривая *7*). Осадки из цианистых электролитов получаются очень мелкозернистыми и более равномерными по толщине, чем из кислых электролитов без специальных добавок.

В цианистых электролитах выход металла по току ниже, чем в кислых электролитах, он снижается при повышении плотности тока (особенно резко при большом содержании свободного CN⁻), что способствует улучшению равномерности распределения металла на катоде. Допустимая плотность тока в цианистых электролитах как правило, ниже, чем в кислых.

Цианистые электролиты применяют в промышленности для нанесения покрытий на детали различной формы — простых и сложных по конфигурации.

В цианистых электролитах (без специальных добавок) происходит значительное наводороживание стальных деталей, что приводит к резкому ухудшению их механических свойств после цинкования: уменьшается пластичность, увеличивается склонность стали к хрупкому разрушению. Поэтому не допускается электролитическое цинкование в цианистых электролитах деталей, изготовленных из сталей с пределом прочности 1400 МПа и более.

Щелочные нецианистые, т. е. цинкатные, электролиты в отличие от цианистых нетоксичны и более просты

в устойчивы по составу, чем цианистые. Катодная поляризация в цинкатных электролитах без специальных добавок ПАВ выражается сравнительно небольшой величиной (рис. 1, кривая *5*) и мало зависит от концентрации Zn и щелочи. Выход металла по току в интервале допустимых плотностей тока практически не изменяется и равен приблизительно 95—98 %.

В пирофосфатных электролитах стационарные потенциалы и потенциалы выделения Zn на катоде имеют более отрицательные значения (см. рис. 1, кривая *4*), чем в кислых электролитах. Повышенная катодная поляризуемость и снижение выхода Zn по току при увеличении плотности тока в этих электролитах обусловливают более равномерное распределение металла по катодной поверхности. Качество осадков в большой степени зависит также от pH, концентрации свободного $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ или $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$ и температуры.

В аммиакатных электролитах Zn присутствует в виде аммиачного комплексного катиона $Zn(NH_3)_n^{2+}$ (где $n = 1 \div 4$ в зависимости от концентрации аммиака) Константы нестойкости K равны:

$K_{n=1} = 4{,}26 \cdot 10^{-3}$, $K_{n=2} = 1{,}54 \times \times 10^{-3}$, $K_{n=3} = 4{,}87 \cdot 10^{-4}$, $K_{n=4} = 3{,}46 \cdot 10^{-10}$. Восстановление этих ионов протекает при более отрицательном потенциале, чем восстановление простых гидратированных ионов, но с повышением плотности тока катодный потенциал изменяется не так резко (см. рис. 1, кривая *3*), как в цианистых и пирофосфатных электролитах, — наклон поляризационных кривых менее значителен. Рассеивающая способность аммиакатных электролитов выше, чем простых кислых (без специальных добавок), но уступает рассеивающей способности цианистых. Аноды в аммиакатных электролитах растворяются в интервале рабочих плотностей тока (равным катодным) с высоким выходом по току.

К комплексным электролитам с органическими аддендами относятся этилендиаминовые, моноэтаноламиновые, триэтаноламиновые, полиэтиленполиаминовые, аминоловые, трилонатные и др.

Для сравнительной оценки рассеивающей способности некоторых электролитов их можно расположить в следующий ряд по мере убывания величины РС: цианистые ($t \sim 25$ °С) → цинкатный с добавкой ПЭИ или ПЭПА → пирофосфатный при pH 8,3 и $t = 50$ °С → цинкатный с добавкой Sn при 50 °С → аммиакатный при pH ≈ 6,8 и $t = 20$ °С → аммиакатный с добавкой диспергатора НФ при pH ≈ ≈ 4,5 и $t = 20$ °С → полиэтиленполиаминовый при $t = 25$ °С → борфтористоводородный с добавками тиокарбамида и ОП-10 при $t = 25$ °С → сернокислый с добавкой декстрина при $t = 25$ °С — сернокислый без декстрина при $t = 25$ °С.

Скорость осаждения Zn в зависимости от катодной плотности тока и выхода по току приведена в табл. 1.

Некачественное покрытие Zn удаляется в растворе HCl и H_2SO_4 (50—100 г/л) при t 18—25 °С с последующей тщательной промывкой и нейтрализацией остатков кислоты.

1. Скорость осаждения Zn (мкм/ч) в зависимости от i_K и ВТ

i_K, А/дм²	ВТ, %						
	70	75	80	8	90	95	100
1	12	12,9	13,8	14,6	15,5	16,4	17,2
2	24	25,8	27,6	29,2	31,0	32,8	34,4
3	36	38,7	41,4	43,8	46,5	49,2	51,6
4	48	51,6	55,2	58,4	62,0	65,6	68,8
5	60	64,5	69,0	73,0	77,5	82,0	86,0
6	72	77,4	82,8	87,8	93,0	98,4	103,2
7	84	90,3	96,6	102,3	108,5	114,8	120,4
8	96	103,2	110,4	116,8	124,0	131,2	137,6
9	108	116,1	124,2	131,4	139,5	147,6	154,8
10	120	129,0	138,0	146,0	155,0	164,0	172,0

Кислые электролиты. К кислым электролитам относятся сернокислые, хлористые и борфтористоводородные электролиты.

Основные компоненты — цинковые соли $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnCl_2$ и $Zn(BF_4)_2$. Растворимость $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в воде велика (при 25 °С до 4,5 н). Его применяют в средних концентрациях (от 150 до 300 г/л). Хлористый цинк применяют реже, так как эту соль труднее получить в чистом виде, а высокое содержание ионов Cl^- в растворе вызывает разрушение анодов и коррозию цинковых покрытий.

Концентрация Zn выбирается в зависимости от требуемой скорости процесса. Чем больше концентрация Zn в растворе, тем выше допустимая плотность тока, но тем менее равномерны по толщине осадки Zn.

Применяются следующие соли щелочных металлов: $(NH_4)_2SO_4$, NaCl, NH_4Cl, $Na_2SO_4 \times \times 10H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Сернокислые и хлористые соли щелочных металлов вводят для повышения электропроводимости. Некоторые добавки солей увеличивают также катодную поляризацию. Соль $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ играет роль буфера и может находиться в растворе при условии, если pH не превышает 4,5. Соль $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ до концентрации 30 г/л повышает катодную поляризацию. При этом осадки Zn приобретают более мелкозернистую структуру и красивый внешний вид с блестящим серебристым оттенком. Такое действие связано с образованием $Al(OH)_3$, играющего роль коллоида.

Кислотность электролитов оказывает влияние на катодный процесс при электроосаждении Zn. Практически применяют электролиты цинкования с pH 4—5, так как при большой кислотности электролита выход по току на катоде сильно снижается вследствие выделения H_2, выход по току на аноде возрастает за счет химического растворения Zn. Кроме того, ухудшается качество катодного осадка.

Добавки — органические вещества, вводимые в кислые электролиты цинкования, улучшают структуру, внешний вид покрытий и равномерность распределения его на катодной поверхности.

При цинковании с высокими плотностями тока (при цинковании проволоки, ленты и листов) органические вещества в электролиту не добавляют. В этом случае следует избегать так введения в электролит солей Na и K, так как в их присутствии выпадение $Zn(OH)_2$ происходит интенсивнее.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются и блескообразователями. К ним относятся: 2,6(2,7) нафталиндисульфокислота, тиокарбамид, полиакриламид, морфин, пиперидин и столярный клей, органические вещества на основе соединений алифатического и ароматического ряда.

Все добавки (коллоиды и ПАВ) ухудшают качество осадка при повышенной температуре электролита. Поэтому в присутствии добавок в кислом электролите надо поддерживать комнатную температуру (18—25 °С). При электролизе с $i_K \geqslant 5$ А/дм² в электролитах, не содержащих органические добавки (при цинковании проволоки, ленты, листов), температуру повышают до 50 °С. Плотности тока на катоде в непеременваемых электролитах не выше 2—3 А/дм².

Значительно увеличиваются допустимые плотности тока (до 20—50 А/дм²) и улучшается декоративный вид осадков Zn при электролизе с применением ультразвука. Катодные выходы по току колеблются в пределах 95—100 % в зависимости от кислотности, температуры и плотности тока.

Составы и режимы работы кислых электролитов приведены в табл. 2 и 3.

Вредными примесями в кислых электролитах являются: соли более электроположительных, чем Zn, металлов [Cu (0,01 г/л), As (0,001—0,005 г/л), Sb (0,001—0,01 г/л), Ag, Bi, Cd, Sn и др.]; в присутствии солей этих металлов в электролите на катоде образуются губчатые осадки темно-серого, иногда черного цвета, особенно при высоких pH, вследствие выделения этих металлов на предельном токе диффузии их ионов; H_2O_2, азотнокислые соли.

Аноды для цинкования в кислых электролитах изготовляют, как правило, из чистого электролитического Zn (99,8—99,9 % Zn), который может содержать менее 0,03 % Pb, 0,02 % Cd, 0,002 % Cu, 0,07 % Fe и 0,001 % Sn. Во всех кислых электролитах Zn аноды растворяются с высоким выходом по току, который при pH 1—2 составляет более 100 % вследствие коррозии. Во избежание загрязнения электролита анодным шламом Zn аноды следует заключать в чехлы из фильтровальной ткани или хлорина. Рекомендуется применять Zn, содержащий 0,05—0,20 % Mg и 0,25—1 % Ca. Аноды из такого Zn в меньшей степени образуют шлам и растворяются с малым выходом по току, благодаря чему состав электролита более устойчивый. Получили распространение литые аноды разных конфигураций (например, в виде шариков, цилиндриков), которые загружают в сетчатые корзины из Ti. Применение таких анодов позволяет полностью использовать металл и сократить его расход по сравнению с пластинчатыми анодами.

2. Составы кислых электролитов цинкования (г/л), применяемых в СССР, и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита				
	1	2	3	4	5
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	200—300	250—300	450—700	—	—
$ZnCl_2$	—	—	—	—	60—120
$Zn(BF_4)_2$	—	—	—	250—300	—
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	30—50	30—40	25—30	—	—
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	50—100	80—100	—	—	180—230
KCl	—	—	—	25—30	—
NH_4BF_4	—	—	—	15—30	15—30
H_3BO_3	8—10	1—2	—	—	—
Декстрин	—	—	—	4—5	—
Тиомочевина	—	1,0	—	—	—
Блескообразователь БЦУ	—	1,5—2,0	—	—	—
Блескообразователь-закрепитель Y-2	—	—	—	1,5—2,0	—
ОС-20	—	—	—	—	30—70
Лимеда НЦ-10	—	—	—	—	2,5—5,0
Лимеда НЦ-20	—	—	—	—	—
i_K, А/дм²	1—6	2,0—4,5	10—300	до 4—5	0,5—3,0
t, °С	15—35	15—25	40—50	15—25	18—30
pH	3,7—4,5	3,0—4,0	3,5—4,5	3,0—4,5	4,5—5,5

Примечания: 1. В электролитах № 1, 2 и 3 допускается замена $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ на эквивалентное количество $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. При $i_K > 2$ А/дм² электролиты следует перемешивать сжатым воздухом, очищенным от пыли и масла, и фильтровать непрерывно или периодически.

2. Электролит № 2 рекомендуется применять для получения блестящих Zn покрытий на деталях простой конфигурации.

3. Электролит № 3 рекомендуется применять при интенсивном перемешивании сжатым воздухом и непрерывном перетекании (с фильтрованием) для цинкования листов, движущихся непрерывно, проволоки и ленты.

Чем меньше диаметр проволоки и ширина ленты, тем больше допустимая плотность тока:

	i_K, А/дм²	Размер, мм
листы . . .	до 10	—
проволока	от 50 до 300	диаметр 1,0—0,3
лента . . .	от 10 до 100	ширина 100—10

4. В электролите № 4 при температуре 30—40 °С допускается повышение плотности тока до 10 А/дм².

5. Электролит № 5 рекомендуется применять для получения блестящих Zn покрытий на деталях сложного профиля.

3. Составы кислых электролитов цинкования (г/л), применяемых за рубежом, и режимы

Компоненты электролита и режим	№ электролита 1	2	3	4	5	6	7
	Сернокислые						
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	240	185	220	360	200	130—400	360
$ZnCl_2$	—	—	—	—	10	—	—
$Zn(BF_4)_2$	—	—	—	—	—	—	—
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	50	15	18	—	—	—	—
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	—	—	—	—	—	—	—
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	—	—	—	—	40	90	72
NaCl	—	—	9	—	—	30	—
NaF	—	—	—	—	—	—	—
CH_3COONa	15	—	—	15	—	—	—
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	—	—	—	—	—	—	61
NH_4Cl	15	30	—	30	—	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	—	7	—	—	—	—	—
NH_4BF_4	—	—	—	—	—	—	—
H_3BO_3	4	15	4	—	—	—	—
Экстракт солодки	1	—	—	—	5	19	—
Глюкоза	—	—	—	120	—	—	—
Цинкостр. AZ-83 или	—	—	—	—	—	—	—
Цинкостар AZ-84	—	—	—	—	—	—	—
$i_к$, А/дм²	0,5—5	2—4	1—3	0,5—5	0,5—2	1—6	2,5—4,5
t, °C	25—50	18—25	18—27	20—50	18—50	15—45	57—65
pH	3,5—4,5	3,5—4,5	4,6—5	3,5—4,6	—	4—5	3—4

Примечания: 1. Электролиты № 7 и 8 применяются для цинкования проволоки, скорость осаждения Zn. При скорости 30 м/мин может быть применена плотность тока 25 А/дм² и необходимо применять более высокое напряжение (8—12 В).
2. В электролите № 9 при перемешивании плотность тока может быть увеличена до
3. В электролите № 15 плотность тока 10 А/дм² применяется лишь при интенсивном
4. Электролит № 16 применяется для цинкования в ваннах, колоколах и барабанах.
5. Электролиты в электролитах № 14 и 15 ведут при перемешивании сжатым воздухом
ниемый при приготовлении электролитов, должен быть очень чистым.

Щелочные цианистые электролиты. Основными компонентами щелочных цианистых электролитов являются $Na_2Zn(CN)_4$ или $K_2Zn(CN)_4$, Na_2ZnO_2 или K_2ZnO_2, цианиды NaCN или KCN и щелочь NaOH или KOH. Исходными веществами для получения в растворе комплексных солей цинка служат NaCN, $Zn(OH)_2$ и ZnO.

Общая концентрация цинка в электролите может колебаться в пределах от 0,25 до 1,5 г-экв/л.

При pH 10—13, соответствующем концентрации не более 0,1 н NaOH, цинк находится в виде $Na_2Zn(CN)_4$; при pH > 13 — преимущественно в виде Na_2ZnO_2. При высокой концентрации CN⁻ цинк содержится в растворе в виде комплексного иона $Zn(CN)_4^{2-}$, который и разряжается на катоде. При высокой концентрации

жения

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
				Хлористые				Борфтористоводородные	
350	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	135	195—244	100	75—150	300	70	40	200	300
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	22,5	—	—	1,5	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	230	—	—	75—150	—	—	—	—	—
—	—	—	—	5,5—16,0	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	244—292	150	—	210	180	150	51	27
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	25	35
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	35—75	35—75	—	—
—	—	—	—	—	—	2 мл/л	2 мл/л	—	—
10—65	5	10—100	10—50	1—10	До 10	До 8	До 1,6	2,5—10	До 30
58—65	18—30	18—65	18—65	18—30	До 55	10—35	10—35	20—40	55
3—5,5	3—4	3,8—5	—	4,8—5,4	3,6—4	5—5,5	5—5,5	3,—4	3,5—4

лента, полосы и т. п. Применение высоких плотностей тока позволяет получить высокую
Эти электролиты менее агрессивны, чем хлористые, сдвиго из-за меньшей электропроводи-
10 А/дм²
перемешивании.
в электролит № 17 — для цинкования проволоки, ленты, полосы и т. п.
Отношение $C_{Cl} : C_{Zn}$ должно быть соответственно 4,5 : 1 и 6 : 1 Хлористый цинк приме-

нию катодной поляризации и возрастанию выхода металла по току, вследствие чего равномерность распределения металла по катодной поверхности ухудшается.

Температуру щелочно-цианистых электролитов поддерживают в пределах 20—40 °C. С повышением температуры выход Zn по току растет. В зависимости от температуры катодная плотность тока составляет 0,5—5 А/дм²: чем выше температура, тем больше допустимая плотность тока. Однако при высоких плотностях резко снижается выход Zn по току, особенно при температурах до 40 °C (рис. 3).

Применение ультразвука с частотой колебаний около 20 кГц увеличивает катодный выход по току и позволяет увеличить допускаемый верхний предел плотности в 3—5 раз (до 20 А/дм²).

При этом осадки Zn получаются мелко зернистыми, полублестящими. Выход по току увеличивается с увеличением концентрации Zn (рис. 4).

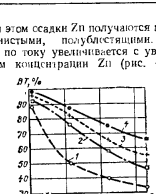


Рис. 2. Влияние плотности тока на катодный выход цинка по току в цианистых электролитах цинкования (при 30 °C), содержащих (г/л) $8EZn_{мет}$, 70—90 $NaCN_{общ}$, 75 NaOH общ при соотношении $C_{NaCN} : C_{Zn}$: 1 — 2,75; 2 — 2,6; 3 — 2,25; 4 — 2,0

Рис. 3. Влияние плотности тока на катодный выход цинка по току в цианистом электролите, содержащем (г/л) 35 $Zn_{мет}$, 90 $NaCN_{общ}$, 75 $NaOH_{общ}$ при соотношении C_{NaCN} : C_{Zn} = 2,6 при различной температуре, °С:

1 — 30; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60

Органические вещества добавляют к цианистому цинковому электролиту главным образом для получения блестящих осадков.

Блескообразующее действие большинства применяемых добавок уменьшается или совсем исчезает при $t > 30$ °С.

Составы и режимы работы цианистых электролитов приведены в табл. 4 и 5.

Вредные примеси — это небольшие количества Cu, Pb, As, Sb, Sn, Ni в цианистом электролите, снижающие либо устраняющие блеск осадков. Примеси Cu^{2+} (>1 мг/л) вызывают значительное снижение выхода металла по току и отслаивание осадка. Вредной примесью являются также соли Mn.

Вредное действие примесей многих металлов устраняется химическим осаждением из раствора в виде сульфидов сероосаждающими соединениями (например, Na_2S), цинковой пылью и восстановителями (фенилгидразин, альдегиды). Медь легче удаляется цинковой пылью, так как сульфиды меди хорошо растворимы в цианистом электролите. После добавления к электролиту 5—10 г/л цинковой пыли раствор следует выдержать в течение 24 ч при 45 °С, а затем проработать при комнатной температуре постоянным током при $i_к$ = 5—9 А/дм² в течение 0,5—2 ч на свинцовых катодах и отфильтровать.

Щелочные цианистые (цинкатные) электролиты. Основными компонентами цинкатных электролитов являются комплексная соль цинка $Na_2Zn(OH)_4$ или $K_2Zn(OH)_4$ и свободная щелочь NaOH или KOH. В цинкатном растворе цинк находится в виде комплексных ионов $Zn(OH)_4^{2-}$, а на катоде восстанавливаются преимущественно частицы $Zn(OH)_2$ и $Zn(OH)_3^-$.

В отсутствие специальных добавок из этих электролитов выделяются губчатые осадки Zn даже при малых плотностях тока — ниже предельного тока диффузии ионов Zn. Добавление к цинкатному электролиту 1—3 г/л полиэтиленполиамина (ПЭПА) или полиэтиленимина (ПЭИ) позволяет получать при достаточно высоких $i_к$ компактные осадки Zn.

Катодная поляризация в цинкатных электролитах (без добавления органических ПАВ) имеет характер преимущественно концентрационной поляризации, поэтому допустимый верхний предел плотности тока возрастает с повышением концентрации Zn, температуры и скорости перемешивания раствора (рис. 5).

При перемешивании электролита сжатым воздухом допустимый предел катодной плотности тока возрастает в 1,5—2 раза.

Наибольшее влияние на равномерность распределения металла на катоде оказывает концентрация Zn в электролите, при повышении которой рассеивающая способность ухудшается.

Концентрация свободной щелочи, необходимая для устойчивости комплексной соли Zn и нормального растворения Zn анодов, должна быть тем больше, чем выше концентрация Zn. Отношение общей концентрации ще-

4. Составы цианистых электролитов цинкования (г/л), применяемых в СССР, и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита										
	1	2	1	4	5	6	7	8	9	10
ZnO	10—18	40—45	40—45	4—10	40	30—40	40—45	40	30—45	40—45
NaCN	20—30	80—90	50—85	15—40	75—85	90—100	75—85	90	80—90	80—90
NaOH	60—70	70—90	10—60	10—24	75—85	70—80	70—85	70	75—85	70—90
Na_2S	0,5—1	0,1—0,3	—	—	—	2—4	0,5—5	—	0,1—0,2	0,1—0,3
Глицерин	0,5—1	—	—	—	—	—	3—5	3	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—
$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Тиомочевина	—	1—4 мг/л	—	1 мг/л	—	—	—	—	3—4 мг/л	6—8 мг/л
Блескообразователь БШУ	—	—	—	—	0,5—10	—	—	—	—	—
Шихто-нелин	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Блескообразователь БЦ-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Блескообразователь БЦ-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$i_к$, А/дм²	0,5—2	—	1,5—2,0	0,5—2	2—20	3—6	2—2,5	3—5	До 6,0	0,5—2,0
t, °С	15—40	18—35	15—20	18—40	18—35	До 30	15—25	20—25	18—35	18—35
$\tau_к$, ч	—	—	—	—	—	10—1	—	—	—	—

Примечания: 1. Электролиты № 2, 3, 9 и 10 рекомендуются для получения блестящих Zn покрытий электролит № 10 — для цинкования деталей в вибраторах. № 9 и № 10 блескообразующие добавки рекомендуется проводить после грунтования через 1 л электролита количества электричества, равного 2 ч указанных плотностей тока и температуре колебаться в пределах 40—95 %. В электролите № 10 ток подается при $i_к$ = 5—20 А/дм² снижается с 75 до 15 %. Во всех случаях время грунтования каждой плотности тока соответствует наибольшим значениям температуры и концентрации Zn.

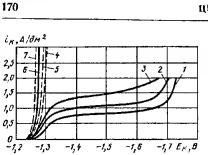


Рис. 5. Катодные поляризационные кривые в цинкатном электролите, содержащем 0,06 ÷ 0,43 н. Zn [в 1,5 ÷ 1,5 н. $NaOH_{своб}$] и 0,2 ÷ 0,4 н. Na_2CO_3, при 50 °С и различной концентрации цинка: *1*, *4* — 0,06 н.; *2*, *5* — 0,12 н.; *3*, *7* — 0,24 н.; *6* — 0,43 н.; *1*, *3*, *6*, *2* — без перемешивания; *4*, *5*, *7* — с перемешиванием

лочи к концентрации Zn (в г-экв/л) составляет примерно 9—10.

В качестве блескообразующих добавок к цинкатному электролиту предложены ароматические альдегиды, поливиниловые спирты, полиаллиламины, алкиламины и продукты конденсации аминов с эпихлоргидрином или с окисью этилена, продукт взаимодействия этилендиамина с эпихлоргидрином (50 % ный водный раствор).

Вредное влияние на катодный процесс в цинкатном электролите оказывают нитраты, бихроматы, H_2O_2, в присутствии которых снижается выход металла по току и ухудшается равномерность распределения металла по катодной поверхности.

Анодная поляризация в цинкатных электролитах до определенной плотности тока сравнительно невелика и мало меняется при изменении состава электролита. При увеличении плотности тока наступает пассивирование анода — потенциал резко смещается в сторону положительных значений.

Аноды для цинкования в цинкатных электролитах можно изготовлять из технического Zn, содержащего до 1 % примесей Sn и до 0,5—1 % Pb. Не рекомендуется применение анодов, содержащих Al.

Составы и режимы работы цинкатных электролитов приведены в табл. 6.

Пирофосфатные электролиты. Исходными компонентами для приготовления пирофосфатных электролитов могут быть $ZnSO_4 \times 7H_2O$, $Zn(OH)_2$ или ZnO и пирофосфорнокислые соли Na, K и аммония. Пирофосфаты калия и аммония лучше растворяются в воде, чем $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, из них можно готовить более концентрированные растворы, обладающие и большей электропроводностью. Однако эти соли менее доступны из-за ограниченного их производства.

При введении $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в раствор $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ или $Na_4P_2O_7 \times 10H_2O$ образуется сначала осадок $Zn_2P_2O_7$, который затем растворяется в избытке пирофосфата щелочного металла с образованием комплексной соли $K_6Zn(P_2O_7)_2$.

Процесс электроосаждения Zn из пирофосфатных электролитов протекает при повышенной катодной поляризации, которая обусловлена как диффузионным ограничением, так и торможением электродной реакции.

Положительное влияние на качество катодных осадков и кинетику катодного процесса в пирофосфатных электролитах оказывают органические вещества. В присутствии этих добавок повышается допустимый верхний предел плотности тока.

Лучшие по качеству осадки Zn получаются при температуре около 50 °С. Блестящие осадки образуются в присутствии декстрина и фурфурола при 30—35 °С и плотности тока 1—5 А/дм². При повышении температуры электролита блеск исчезает. Чем ниже концентрация Zn и температура электролита, тем меньше допустимая плотность тока на катоде.

Цинковые аноды плохо растворяются в пирофосфатных электролитах вследствие пассивирования, которое проявляется тем сильнее, чем выше анодная плотность тока, ниже температура и концентрация свободного $P_2O_7^{4-}$.

Для депассивации анодов и улучшения их растворения к пирофосфатному электролиту рекомендуют добавлять сегнетову соль, щавелевокислый натрий, $Na_2C_2H_2O_4$, $(NH_4)_2C_6H_5O_7$, $(NH_4)_2HPO_4$ и NH_4Cl.

Составы и режимы работы пирофосфатных электролитов приведены в табл. 7 и 8.

Аммиакатные электролиты. Такой электролит цинкования получают

5. Составы цианистых электролитов цинкования (г/л), применяемых за рубежом, и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита							
	1	2	3	4	5	6	7	
$Zn(CN)_2$	40	90	40	—	60	—	—	
ZnO	—	—	—	20	—	43	—	60
NaCN	23	37	45	60	43	77	120	120
NaOH	55	90	60	77	80	58	100	—
NaCl	—	—	—	23	—	—	—	—
$i_к$, А/дм²	1—2	1	0,5—1,0	0,4—0,8	1—9	1—9	1—10	
t, °С	0—20	0—5	18—25	20—2	25—5	23—37	20—1	

6. Составы цинкатных электролитов цикования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
ZnO	10	15	15	10	10	25—35	10—17
NaOH общий	80	60	150	100	100	80—100	90—120
$SnCl_2$	1	—	—	—	—	—	—
Триэтаноламин (ТЭА), мл/л	—	30	—	—	—	20—30	—
Моноэтаноламин, мл/л	—	—	—	—	—	60—80	—
Полиэтоксиамин (ПЭА), мл/л	—	1,5	—	—	—	—	—
п-Диметиламинобензальдегид (ДМАБА)	—	0,4	—	—	—	—	—
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	—	—	3	—	—	—	—
Триэтил Б	—	—	10	—	5	—	—
Ванилиновый альдегид	—	—	—	—	0,05	—	—
Фурфурол, мл/л	—	—	1	—	—	—	—
Блескообразователь НБЦ-О, мл/л	—	—	—	—	—	—	9—11
Блескообразователь НБЦ-К, мл/л	—	—	—	—	—	—	4 6
Полиэтиленимин (ПЭИ)	—	—	—	1	1—2	—	—
$i_к$, А/дм²	До 1,5	1—4	0,5—3	1—5	0,5—10	2—5 без перемешивания; 2—10 с перемешиванием	1—4
$i_а$, А/дм²	—	—	—	—	—	—	1—2
t, °С	До 1,5 50	1—2,5 18—25	1—3 18—25	6—7 50	— 20—50	18—25	20—30

Примечания: 1. В электролитах № 4 и 5 анодный выход по току заметно снижается, начиная с плотности тока 4—5 А/дм². При этом поверхность анода покрывается пассивирующей пленкой черного цвета. Так как катодный выход по току при $i_к$ < 4 А/дм² ниже, чем анодный, то для поддержания постоянства состава электролита можно вести электролиз при анодной плотности тока примерно в 1,5—2 раза выше катодной.

2. В электролите № 5 при повышении плотности тока от 0,5 до 10 А/дм² катодный выход Zn по току снижается при 20 °С от 75 до 34 %, при 60 °С — от 85 до 55 %.

3. Покрытие из электролита № 6 получаются блестящими, с малыми внутренними напряжениями, с повышенной эластичностью и прочностью сцепления с основой.

4. В электролите № 7 осаждается блестящие покрытия. Блескообразователь НБЦ-О вводится только при приготовлении электролита. Корректирование электролита по мере ослабления блеск. покрытия проводится добавлением блескообразователя НБЦ-К.

7. Составы пирофосфатных электролитов цинкования (г/л), применяемых в СССР, и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита				
	1	2	3	4	5
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	20—60	60—70	55	36	50—70
$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	—	300—330	365	145	—
$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	150—200	—	—	—	199—200
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	—	—	—	50	20—30
$(NH_4)_2C_2H_2O_4$	—	—	—	—	—
$(NH_4)_2HPO_4$	15—20	15—55	50	—	10
NH_4Cl	—	—	—	—	0,5—1,0
$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	3—5	—	2	10	—
Декстрин	—	—	—	—	0,75—1,0
Столярный клей	—	0,1—0,5	—	—	—
Сульфонфиоленая кислота	—	—	—	—	0,10—0,15
Тиомочевина	—	—	—	—	—
i_k, А/дм²	1—3	2—5	До 5	0,3—0,75	1,5—2,0
i_a, А/дм²	—	0,5—1,0	—	—	≤0,8
t, °C	20—55	20—50	45—50	18—20	40
pH	8,0—8,3	8,5—9,0	7,5—8,5	11,2—11,5	9,0—10,0
ВТ, %	95—75	92—83	93—85	70—60	—

Примечания: 1. Добавление к электролиту № 1 1—3 мл/л фурфуроля способствует образованию на катоде зеркально-блестящих осадков Zn при 30—35 °C и i_k = 1÷÷5 А/дм². Для предупреждения образования питтинга на блестящей поверхности Zn в электролит рекомендуют вводить 0,15 г/л лаурилсульфата натрия.

2. Из электролита № 2 осаждаются блестящие осадки Zn.

3. В электролите № 3 осаждение Zn производится при перемешивании. При 20 °C плотность тока до 2 А/дм².

4. Электролит № 4 рекомендуется применять для цинкования мелких деталей во вращающихся барабанах и колоколах.

8. Составы пирофосфатных электролитов цинкования (г/л), применяемых за рубежом, и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита			
	1	2	3	4
$Zn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$	75	—	65	—
Zn	30	21,7	25	22—30
$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	300	—	360	260—360
$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	—	199,6	—	—
$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	15	—	—	—
$(NH_4)_2C_6H_6O_7$	—	18	—	—
MoO_3	—	5	—	—
Отношение P_2O_5/Zn	6,8	4	9	11—13
i_k, А/дм²	1,1—3,2	4,7	1,5—5,0	0,2—1,0
i_a, А/дм²	1,6—3,2	4,7	—	1,5—3,5
t, °C	55	55	38—50	43—52
pH	10,0—10,8	8,5	11,0—11,6	10,9—11,6

Примечание. Электролит № 4 применяется для цинкования деталей в барабанах и колоколах.

растворением ZnO или $Zn(OH)_2$ в избытке NH_4Cl или $(NH_4)_2SO_4$ по реакции

$$ZnO + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2O;$$

$$Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2H_2O.$$

Содержание Zn в насыщенном растворе NH_4Cl зависит от pH среды. Минимальная растворимость ZnO (~14 г/л) соответствует нейтральной области в пределах pH 6,8—7,0. При более высоком и более низком значениях pH растворимость резко возрастает (рис. 6).

При введении ZnO в насыщенный раствор $(NH_4)_2SO_4$ образуются соответствующие комплексные соединения типа $Zn(NH_3)_2SO_4$, растворимость которых при pH > 7 также резко возрастает. При уменьшении pH растворимость такой комплексной соли, наоборот, снижается почти до нуля, и выпадает осадок труднорастворимой соли $ZnSO_4 \cdot (NH_3)_2SO_4 \cdot H_2O$. Подобные соединения образуются также и при взаимодействии ZnO с CH_3COONH_4.

При увеличении концентрации NH_4Cl (а также $(NH_4)_2SO_4$) поляризуемость катода и рассеивающая способность при низких плотностях тока в щелочной области несколько возрастают. Благоприятное влияние NH_4Cl на рассеивающую способность сказывается также вследствие увеличения электропроводимости. Аммиакатные электролиты обладают хорошими буферными свойствами.

Цинковые аноды при pH 6,6—8,2 и $i_a > 0,8$ А/дм² пассивируются, покрываясь пленками соли и окислов, состоящими из $Zn(NH_3)_2Cl_2$ и $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$. Наилучшими депассиваторами в аммиачно-уротропиновом электролите является CH_3COONH_4 (80—100 г/л).

С целью улучшения структуры осадков в аммиакатные электролиты вводят ПАВ. Температура аммиакатных электролитов должна быть 18—40 °C. Катодная и анодная плотности тока составляют 1,5—4 А/дм² в зависимости от концентрации Zn, pH и температуры электролита. Аноды изготовляют из чистого Zn. Выходы по

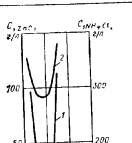


Рис. 6. Растворимость окиси цинка в насыщенном растворе хлористого аммония (1) и растворимость NH_4Cl (2) в зависимости от pH

току на катоде и аноде в рабочем интервале плотностей тока равны 90—100 %. Составы и режимы работы аммиакатных электролитов приведены в табл. 9.

Электролиты на основе аминокомплексных соединений Zn. К этой группе электролитов относятся растворы солей Zn, содержащие комплексы триэтилен Б, этилендиамин, моноэтаноламин, триэтаноламин, гликокол (аминоуксусная кислота), полиэтиленполиамин и др.

Этилендиаминовый электролит имеет следующий состав (г/л):

ZnO	30
NH_4Cl	180
$(NH_4)_2SO_4$	до 90
$C_4SO_4 \cdot 8 \cdot 3H_2O$	2
этилендиамин (20 %-ный раствор)	150 мл/л
желатина или столярный клей	1,0—1,5

Моноэтаноламиновый электролит имеет следующий состав (г/л):

ZnO	30
NH_4Cl	180
$CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$	2
МЭА (40 %-ный раствор)	160 мл/л
желатина или столярный клей	1,0—1,5

Кадмий добавляют к электролитам в виде соответствующих аминокомплексов для улучшения растворения анодов. Выделяясь контактно на Zn, Cd образует с Zn микрогальванопары, ускоряющие ионизацию Zn.

Триэтаноламиновый электролит имеет следующий состав (г/л):

ZnO	50
NH_4Cl	150
ТЭА (75 %-ный раствор)	250 мл
желатина или столярный клей	1,0–1,5
pH	8,0–8,8

Добавление Cd к триэтаноламиновому электролиту не требуется, так как Zn аноды хорошо в нем растворяются.

Режим осаждения для указанных трех типов электролитов: $t = 17$–$25\,^{\circ}C$; $i_k = 1{,}5$–$2{,}0$ А/дм²; $i_a = 1$ А/дм².

Полиэтиленполиаминный электролит содержит цинк в виде прочных комплексных ионов типа $ZnTeta^{2+}$.

Удовлетворительные по качеству осадки можно получить из этого электролита в присутствии NH_4Cl или $(NH_4)_2SO_4$ (100–200 г/л) при pH 8–9 и температуре 20 °C.

В ЦНИИТмаше предложен полиэтиленполиаминный (ПЭПА) электролит следующего состава (г/л):

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	120
NH_4Cl	200
ПЭПА	90 мл

Режим осаждения: $t = 18$–$20\,^{\circ}C$; $i_k = 1$–$1{,}5$ А/дм²; pH 7,95.

Осаждение сплавов. Сплав Zn–Fe улучшает паяемость деталей в большей значительной степени, чем Zn покрытия, и слегка повышает их коррозионную стойкость. Его широко применяют для покрытия деталей в радиотехнической и электронной промышленности. Основной состав электролита следующий (г/л):

ZnO	20–25
NaOH	100–120
станнат натрия	0,4–0,6

Режим осаждения: $t = 25$–$30\,^{\circ}C$; $i_k = 1$–$1{,}5$ А/дм²; аноды из Zn с присадкой 0,2–0,3 Sn.

Сплав Zn–Ni. Легирование Zn покрытий Ni существенно повышает коррозионной стойкости при сохранении их потенциала по отношению к защищаемому металлу, например, стали. Наиболее коррозионно-стойкими являются покрытия Zn–Ni, содержащие 25–28 % Ni. Микротвердость покрытий Zn–Ni при 98 % Zn составляет 115–125, а при 72–87 % Zn — соответственно 400–450. В большинстве случаев их получают из цианистого или аммиакатного электролита.

Цианистый электролит позволяет осаждать покрытия Zn–Ni, содержащие 5–10 % Ni. Состав электролита следующий (г/л):

Zn (в виде металла)	3–5
Ni (в виде металла)	0,15–0,25
NaCN (общий)	85–100
NaOH (общий)	60–70

Режим осаждения: $t = 20$–$25\,^{\circ}C$; $i_k = 1$–$1{,}5$ А/дм²; аноды из Zn; ВТ = 80–90 %.

С повышением концентрации Ni от 0,7 до 5,9 г/л увеличивается содержание Ni в сплаве до 5 %; покрытия осаждаются блестящие со светло-желтым оттенком. При концентрации Ni >6 г/л получается губчатые осадки, хотя и увеличивается содержание Ni в сплаве.

Аммиакатный электролит позволяет получать качественные покрытия сплавом Zn–Ni на деталях более простой конфигурации. Состав электролита следующий (г/л):

ZnO	10–15
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	35–60
NH_4Cl	200–250
H_3BO_3	20–25

Режим осаждения: $t = 30$–$40\,^{\circ}C$; $i_k = 0{,}5$–$2{,}0$ А/дм²; pH = 8,5–9,0; аноды из Zn; ВТ = 93–96 %.

При изменении концентрации Ni (при прочих равных условиях электролиза) от 10 до 95 г/л увеличивается содержание Ni в сплаве от 13 до 22 %, и покрытия получаются матовыми. Увеличение плотности тока от 0,5 до 3,0 А/дм² не влияет на состав сплава и выход по току. С повышением температуры электролита до 60 °C резко увеличивается содержание Ni в сплаве (от 21 % при 20 °C до 67 % при 60 °C и $i_k = 0{,}5$ А/дм²). На катоде осаждаются темные покрытия. При добавлении в электролит аммиака до pH 9 покрытия становятся светлыми.

НЕПОЛАДКИ ПРИ ЦИНКОВАНИИ

Неполадки при цинковании в цианистых, сернокислых, хлористоаммонийных, сульфатноаммонийных и цинкатных электролитах, причины их появления и способы устранения приведены в табл. 10.

9. Составы аммиакатных электролитов цинкования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ZnO	—	25–40	15	32,5	10	15	—	—
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	80–100	—	—	—	—	—	70–100	—
$ZnCl_2$	—	—	—	—	—	20	—	10–120
NH_4Cl	160–200	90–250	—	—	60	250	100–240	160–220
CH_3COONH_4	—	50–100	—	—	—	—	5–40	—
NH_4CNS	—	—	—	—	—	—	—	—
H_3BO_3	—	—	25	—	—	20	—	—
Клей (столярный)	1–2	—	1	—	—	—	—	—
Уротропин	—	—	—	—	—	—	10–100	—
Диспергатор НФ (сорт А или Б), мл/л	—	0–—	—	—	—	—	—	30–—
ОС-20	—	1–5	—	—	—	—	—	3–—
Ликвида ZnSR-A, мл/л	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликвида ZnSR-B, мл/л	—	—	—	—	—	—	—	—
i_k, А/дм², не более	0,8–1,5	1–3	1,5	2	1	1	1–—	0,5–6,0
t, °C	15–60	20–55	25–30	20–40	~20	25	18–25	18
pH	5,8–6,5	7,5–8,2	6,8–7,0	6,5–8,0	7,8–8,2	6,5	3,5–6,0	4,7–5,6

Примечания: 1. Электролиты № 1–7 применяются для осаждения матовых покрытий, № 8 — блестящих.
2. Корректировать электролита по блескообразующим добавкам производите Ликвидой ZnSR–C.

10. Неполадки при цинковании

Неполадка	Причина неполадок	Способ устранения
	Цианистые электролиты	
Матовое покрытие при осветлении в HNO_3 темнеет	Загрязнение электролита Cd, Pb, Sn (0,05–1 г/л) и (1,0 г/л) для Ni. Недостаток щелочи в электролите. Загрязнение раствора для осветления (азотной кислоты) Cu, или попадание в него цианистого электролита	Добавить в электролит сернокислый натрий (1–4 г/л), проработать электролит. Добавить щелочь. Заменить раствор для осветления
Обильное выделение водорода на деталях	Избыток цианида и недостаток Zn в электролите. Загрязнение электролита хлористыми солями (Cl⁻). Плохая подготовка деталей от окалины; наличие на основного металла; наличие дефектов в основном материале вследствие сильного загрязнения металла при обработке давлением. Высокая начальная плотность тока	Откорректировать электролит. Заменить электролит. Улучшить подготовку поверхности. Снизить плотность тока
Пузыри в покрытии	Загрязнение поверхности металла при обработке давлением. Наличие в основном металле дефектов. Неудовлетворительная подготовка деталей. Загрязнение электролита органическими веществами и хлорсодержащими примесями	Соблюдать режим подготовки; менять прокат после правки. Проработать током электролит и отфильтровать; в случае загрязнения хлорсодержащими примесями в электролите — обработать олеумом

Продолжение табл.

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Появление на анодах пассивной пленки	Недостаточное содержание цианида и щелочи в электролите	Откорректировать электролит
	Высокая анодная плотность тока	Снизить анодную плотность тока
Быстрое истощение Zn в электролите	Загрязнение электролита органическими соединениями	Проработать электролит током
Покрытие хрупкое	Накопление карбонатов в электролите	Осадить карбонаты окисью бария или вымораживанием при —5 °С, откорректировать электролит
Покрытие очень пористое, аноды плохо растворяются; на стенках ванн и верхних частях анодов белый рыхлый налет		
Утолщенные участки деталей плохо покрываются Zn	Ухудшение рассеивающей способности электролита:	
	высокая концентрация Zn	Снизить концентрацию Zn, заменить Zn аноды с альфой
	низкая концентрация цианидов	Добавить цианид
	высокая температура электролита	Снизить температуру электролита
Накопление Zn в электролите	Избыток цианида в едкой щелочи в электролите, химическое растворение анодов в щелочи	Наряду с Zn анодами применять нерастворимые стальные аноды; соотношение поверхности анодов устанавливается опытным путем в зависимости от количества избыточного Zn

Сернокислые электролиты

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Покрытие темное, губчатое, рыхлое	Загрязнение электролита соединениями Cu (св 0,08 г/л), Pb и Sb (св. 0,00 г/л), Fe (св. 0,6 г/л), As (св. 0,005 г/л), азотнокислыми солями, хромовыми и марганцевыми солями, органическими соединениями	Очистить электролит от загрязнений следующими способами: от Cu, As, Sb, Pb — проработкой электролита постоянным током при напряжении не выше 2 В; загрязнения осаждаются на катоде; от Fe — химическим способом. Нагреть раствор до кипения, добавить надсернокислый натрий или калий (0,3—1, г/л) или H_2O_2 (0,5 мл/л) для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+}, затем раствор нейтрализовать разбавленным раствором $NaHCO_3$ двууглекислой соды или $ZnCO_3$ при непрерывном перемешивании до помутнения; от органических соединений — добавкой H_2O_2 и проработкой током; желатину и клей можно осадить раствором танина (0,1—0,2 г/л). Затем электролит отфильтровать
	С щелочной низкая кислотность электролита; слишком высокая плотность тока	Откорректировать кислотность электролита; снизить плотность тока
Темные пятна на покрытии, особенно при низких плотностях тока	Использование недоброкачественного декстрина	Проработать электролит током высокой плотности при повышенной кислотности (pH 2—3) с перемешиванием сжатым воздухом или добавкой окислителей (H_2O_2, надсернокислые соли)
Ослабление блеска покрытия в электролите блестящего цинкования	Повышенная температура pH < 0,5; низкая катодная плотность тока; недостаток блескообразователя	Понизить температуру, повысить плотность тока, откорректировать pH, обогатить блескообразователь

Продолжение табл. 10

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Покрытие шероховатое	Чрезмерная плотность тока	Снизить плотность тока
	Слишком низкая концентрация Zn	Откорректировать электролит
	Загрязнение электролита механическими примесями	Очистить электролит
Покрытие хрупкое	Повышенное содержание органических добавок	Добавить H_2O_2 и проработать током; клей осадить раствором танина (0,1—0,2 г/л); затем электролит отфильтровать
	Пониженная кислотность	Откорректировать pH
Отслаивание покрытия	Плохая подготовка поверхности	Улучшить подготовку поверхности
	Загрязнение электролита	Очистить электролит способами, описанными выше
Пятнистое и сопровождается покрытия	Загрязнение электролита	Добавить $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и декстрин
Неравномерное покрытие, отсутствие покрытия даже на малоглубоких участках	Низкая рассеивающая способность электролита	Правильно смонтировать детали
	Неправильное расположение деталей на подвеске	Профильтровать электролит, проработать током при pH 2—3, плотности тока 1—3 А/дм² и перемешивании сжатым воздухом
Хлопьевидные сгустки в электролите	Образование грибков при длительном бездействии электролита с декстрином	

Хлористоаммонийные электролиты

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Значительное газовыделение	Повышенная кислотность или катодная плотность тока	Довести pH до нормы, снизить плотность тока
В электролите и на аноде выделяется кристаллический осадок солей; иногда наблюдается пассивация анодов	Повышенная кислотность	Довести pH до нормы
Покрытие крупнокристаллическое; электролит не пенится	Недостаток клея	Добавить 1 г/л клея
При нормальной величине pH аноды пассивируются	Повышенная анодная плотность тока	Увеличить площадь анодов
При нормальной величине pH в электролите выкристаллизовываются соли	Повышенная концентрация солей	После анализа откорректировать электролит
Покрытие серого цвета; низкая рассеивающая способность электролита	Недостаток NH_4Cl	После анализа откорректировать электролит
Покрытие темно-серого цвета; на краях и острых углах деталей покрытие осаждается в виде губки	Загрязнение электролита солями Cu (св. 0,2 г/л), Fe (св. 1 г/л)	Удалить Fe подщелачиванием электролита, последующей H_2SO_4 или HCl до получения pH 2—3. Проработать электролит при плотности тока 0,2—0,3 А/дм² до устранения дефекта
Полосатые покрытия в электролитах с добавками Ликонда ZnSR	Недостаточное перемешивание; количество Ликонда ZnSR-B завышено по отношению к ZnSR-A	Увеличить перемешивание электролита; откорректировать электролит добавкой ZnSR-C
Покрытие темное	Пониженная кислотность	Добавить химически чистую H_2SO_4 или HCl до необходимого значения pH

Неполадки	Причина неполадок	Устранение неполадок
Покрытие шероховатое	Электролит загрязнен механическими примесями	Профильтровать электролит
	После длительной эксплуатации в электролите накапливается избыток солей Zn	После отстаивания слить электролит декантировать в рабочую ванну, разбавить полученный электролит до содержания Zn до нормы
		Для уменьшения роста концентрации Zn в электролите необходимо часть Zn из электролита извлечь (см. выше)
Детали плохо покрываются на глубину	Высокая температура электролита	Температуру электролита снизить до 20—30° С
Сульфатноаммонийные электролиты		
Покрытие темное, губчатое; зеркало ванны покрывается белой пеной; сильное газовыделение	Высокая плотность тока	Снизить плотность тока
Низкая кроющая способность, на сложнорельефных деталях в углублениях осаждается темное губчатое покрытие или покрытие отсутствует	Недостаточная концентрация диспергатора	Добавить в электролит диспергатор
При нормальном содержании компонентов иногда осаждается губчатое покрытие	Электролит долгое время не использовался	Проработать электролит при плотности тока 1 А/дм² на произвольных катодах
Цинкатные электролиты		
Покрытие темное, губчатое	Наличие Sn^{+4}	Добавить H_2O_2
	Низкое содержание Sn	Увеличить содержание Sn
	Мутный раствор в ванне	Увеличить концентрацию ZnO
	Повышенная катодная плотность тока	Снизить катодную плотность тока
	Низкая температура электролита	Повысить температуру электролита
Темные непокрытые участки	Электролит не проработан	Проработать электролит
Отслаивание покрытия с всей поверхности детали при низких плотностях тока	Наличие окислителей в электролите (H_2O_2, соли HNO_3 и др.)	Проработать электролит постоянным током в течение нескольких часов; заменить электролит
Пассивирование анодов, сопровождаемое выделением кислорода	Недостаток NaOH	Добавить NaOH
	Высокое значение анодной плотности тока	Снизить анодную плотность тока до нормального значения
Покрытие светлое, мелкокристаллическое, рыхлое	Загрязнение деталей маслами и другими механическими примесями	Отфильтровать электролит и промыть детали

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цианистый электролит. Растворить отдельно в минимальном количестве воды NaCN(KCN) и NaOH(KOH). Окись цинка развести в небольшом количестве воды, довести до кашеобразного состояния и при помешивании постепенно добавлять в раствор NaCN. После растворения основной массы ZnO добавить раствор NaOH, все тщательно перемешать и отфильтровать. К профильтрованному чистому раствору добавить остальное расчетное количество воды. Сернистый натрий Na_2S из расчета 0,5 г/л растворить в небольшом количестве воды и последним ввести в электролит. Блескообразующие добавки вводят в электролит после его проработки током до получения светлых осадков Zn. Всю операцию приготовления электролита проводить при соответствующей вентиляции ванны.

Можно заменить ZnO свежесажденным $Zn(OH)_2$, полученным из $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и промытым двукратной декантацией.

При применении KCN вместо NaCN сделать соответствующий стехиометрический перерасчет.

Сернокислый электролит. Компоненты электролита растворить в воде (H_3BO_3 в горячей воде) в отдельных емкостях, после чего все растворы декантировать или фильтровать в рабочую ванну, которую затем долить водой до требуемого объема.

Декстрин растворить в небольшом количестве холодной воды; полученный мутный раствор добавить в ванну и электролит подогреть до температуры 70 °С при непрерывном перемешивании. После подогрева электролит становится прозрачным. По готовности электролит проработать в течение нескольких часов на произвольных катодах при $i_k = 0{,}7 \div 1{,}0$ А/дм², после чего ввести блескообразующие добавки.

Хлористоаммонийный электролит. Такой электролит следует готовить в винипластовых ваннах.

В полуведерном объеме горячей воды (с температурой 70—80 °С) (желательно применять конденсат, допускается использовать водопроводную воду после ее опробования) растворить NH_4Cl, затем ввести ZnO, растворенный предварительно в минимальном количестве воды, и тщательно перемешать. Борную кислоту растворить отдельно в горячей воде и затем ввести в ванну. После растворения всех компонентов раствор декантировать или фильтровать в рабочую ванну.

Столярный клей предварительно залить холодной водой на сутки, затем нагреть до 60—80 °С до полного растворения его и ввести в отфильтрованный электролит. Полученный раствор долить водой до рабочего объема, проверить pH и проработать при $i_k = 0{,}25 \div 0{,}50$ А/дм² до получения светлых гладких осадков Zn. Время проработки электролита зависит от чистоты химикатов (около 0,5—1,0 А·ч на 1 л электролита). В электролиты блестящего цинкования блескообразующие добавки вводят после проработки электролита.

Сульфатноаммонийный электролит. Такой электролит следует готовить в винипластовых ваннах.

В половине расчетного объема горячей воды с температурой 70—80 °С (желательно применять конденсат, допускается использовать водопроводную воду после ее опробования) растворить NH_4Cl, затем ввести $ZnSO_4 \times 7H_2O$, растворенный предварительно в минимальном количестве воды, тщательно перемешать. Борную кислоту растворить отдельно в горячей воде и затем ввести в ванну. После растворения всех компонентов раствор декантировать или фильтровать в рабочую ванну.

Столярный клей предварительно залить холодной водой на сутки, затем нагреть до 60—80 °С до полного растворения его и ввести в отфильтрованный электролит. Полученный раствор долить водой до рабочего объема, проверить pH и проработать при $i_k = 0{,}25 \div 0{,}50$ А/дм² до получения светлых гладких осадков Zn. Время проработки электролита зависит от чистоты химикатов (около 0,5—1,0 А·ч на 1 л электролита).

Пирофосфатный электролит. Пирофосфат калия и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ растворить отдельно в подогретой до 80 °С воде. При перемешивании в раствор $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ влить раствор $ZnSO_4 \times 7H_2O$. Образовавшийся при сливании растворов творожистый осадок $Zn_2P_2O_7$ при интенсивном перемешивании растворить в избытке $K_4P_2O_7 \times 3H_2O$ и охладить полученный раствор до комнатной температуры. Образующийся кристаллический осадок

K_2SO_4 отфильтровать (или декантировать раствор в рабочую ванну), а осадок удалить. Отдельно в подогретой до 80 °С воде растворить расчетное количество NH_4Cl и влить в рабочую ванну. Декстрин растворить в небольшом количестве теплой воды и ввести в ванну. Затем ванну долить водой до рабочего уровня и скорректировать pH раствора. Приготовленный электролит проработать током не требует.

Цинкатный электролит. Необходимое количество NaOH растворяют в небольшом объеме (около 0,1 рабочего объема ванны) воды и подогревают до температуры 90—100 °С, после чего при непрерывном помешивании вводится ZnO до полного его растворения. Окись цинка может быть заменена свежеосажденным $Zn(OH)_2$. Затем раствор фильтруют через щелочестойкий фильтр в рабочую ванну. В последнюю очередь вводят добавочные и блескообразующие вещества.

Этилендиаминовый (моноэтаноламиновый) электролит. Растворить NH_4Cl в половинном от расчетного объема воды при 70—90 °С, полученный раствор прилить небольшими порциями к ZnO, предварительно смоченной водой, при непрерывном перемешивании. После охлаждения раствора до 35—40 °С к нему добавляют этилендиамин или моноэтаноламин и заранее приготовленный раствор желатина или клея. Приготовленные электролиты прорабатывают перед цинкованием постоянным током из расчета 1—5 А·ч/л.

Глава 9. КАДМИРОВАНИЕ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Кадмиевые покрытия применяются для защиты от коррозии деталей из высокопрочных и пружинных сталей; сталей, работающих при температуре до 250 °С и эксплуатируемых в условиях воздействия морской воды; сложнопрофилированных и деталей, эксплуатируемых в условиях тропического климата.

Кадмирование применяется также для защиты стальных и медных деталей в целях предупреждения контактной коррозии алюминиевых и магниевых сплавов.

Для повышения коррозионной стойкости покрытие Cd подвергают хроматированию или фосфатированию.

Покрытие Cd не следует наносить на детали, работающие в атмосфере промышленных районов, в контакте с топливами, содержащими сернистые соединения, в атмосфере, содержащей летучие агрессивные соединения, выделяющиеся из органических веществ (при высыхании олифы, масляных лаков и т. п.).

Кадмий — пластичный металл серебристо-белого цвета, легко поддается вальцовке, штамповке и протяжке. По своим химическим свойствам Cd весьма близок к Zn, но в отличие от него Cd нерастворим в щелочах. Стандартный потенциал Cd равен —0,403 В.

Близость потенциалов Fe и Cd приводит к тому, что в различных условиях эксплуатации характер защиты стали от коррозии кадмированием может быть электрохимическим, подобно Zn, или механическим, аналогично Sn, Ni и другим металлам.

В растворах, содержащих хлориды (морская вода), Cd является анодом по отношению к Fe. Cd покрытие в условиях воздействия солевых брызг, тумана дает более эффективную защиту от коррозии, чем цинковое. Этому способствует и большая химическая устойчивость Cd по сравнению с Zn. Кадмий очень быстро разрушается при контакте с изделиями, содержащими олифу, различные смазочные материалы, а также с пластмассовыми деталями, выделяющими газообразные продукты в результате неполной полимеризации.

Электролиты для кадмирования можно разделить на простые кислые и сложные комплексные, которые по природе аниона соли Cd и комплексообразующего лиганда подобны электролитам цинкования. Поведение этих электролитов характеризуется поляризационными кривыми, приведенными на рис. 1.

В цианистом (и особенно пирофосфатном) электролите Cd осаждается на катоде при более высокой поляризации, чем из сернокислого электролита без специальных добавок. В присутствии добавок можно получать более равномерные по толщине покрытия, чему способствует также снижение выхода металла по току при увеличении катодной плотности тока, особенно заметное при малом содержании Cd. Электролиты, содержащие эффективные добавки ПАВ (кривая 2),

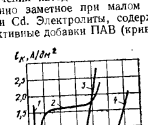


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые в различных электролитах кадмирования:
1 — сернокислый; *2* — сернокислый с ПАВ; *3* — цианистый; *4* — пирофосфатный

1. Скорость осаждения Cd (мкм/ч) в зависимости от $i_к$ и ВТ

$i_к$, А/дм²	ВТ, %					
	75	80	85	90	95	100
1	18,3	19,4	20,6	21,8	23,1	24,9
2	36,4	38,8	41,2	43,6	46,2	48,4
3	54,6	58,3	61,8	65,4	69,3	72,6
4	72,8	77,6	82,5	87,2	92,4	96,8
5	91,0	97,0	103,0	109	115,5	121,0
6	109,2	116,5	124,0	130,8	138,6	145,2
7	127,4	136,0	144,6	152,6	161,7	169,4
8	145,6	155,2	165,2	174,4	184,8	193,6
9	163,8	174,8	185,8	196,2	207,9	217,8
10	182,0	194,0	206,0	218,0	231,0	242,0

могут заменять токсичные цианистые электролиты.

Скорость осаждения Cd в зависимости от катодной плотности тока и выхода по току приведена в табл. 1.

Удаление некачественного Cd покрытия производится в одном из растворов следующего состава (г/л):

1. NH_4NO_3 . . . . . 100—200
2. CrO_3 . . . . . 200—250
3. H_2SO_4 . . . . . 5—15

Режим обработки: t = 18—25 °С; продолжительность обработки до полного удаления Cd.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ *Cd*

Кислые электролиты. К кислым электролитам кадмирования относят сернокислые, борфтористоводородные,

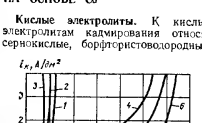


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые в процессе электроосаждения кадмия из борфтористоводородного электролита, содержащего 143 г/л $Cd(BF_4)_2$ и 35 г/л HBF_4 без ПАВ (*1—3*) и с добавками 2 г/л ДЦУ + 2 г/л ОС-20 (*4—6*), при различной температуре, электролита (°С):
1, 6 — 20, 2, 5 — 40, 3, 4 — 50

галогенидные, кремнефтористоводородные, перхлоратные, фенол- и фенолдисульфоновые электролиты.

Природа аниона солей Cd в растворах без специальных добавок оказывает большое влияние на катодную и анодную поляризацию, выход металла по току и структуру осадков. Так, в зависимости от природы аниона катодная и анодная поляризация Cd возрастает (при $i_к$ = 1 А/дм²) от 10 до 50 мВ в следующем ряду: $Cl^- < Br^- < SO_4^{2-} < BF_4^- < ClO_4^-$.

Все кислые электролиты кадмирования без добавок органических ПАВ дают крупнокристаллические осадки Cd на катоде. Одновременное присутствие некоторых ПАВ оказывает более сильное действие на катодную поляризацию и структуру осадков Cd, чем отдельные вещества, что объясняется образованием более плотных адсорбционных слоев на границе раздела металл—раствор.

Значительно повышается катодная поляризация и улучшается качество осадков Cd после добавления к сернокислому электролиту 0,1—0,5 г/л ПАВ типа БГУ совместно с желатиной. В борфтористоводородном электролите, так же как и в сернокислом, совместное воздействие нескольких добавок ПАВ дает лучшие результаты, чем одной из них.

Значительное торможение катодного процесса с образованием мелкокристаллических светлых осадков Cd на катоде наблюдалось при добавлении к борфтористоводородному электролиту 2 г/л ОС-20 и 2 г/л ДЦУ (рис. 2).

Из рис. 3 видно, что хорошими буферными свойствами в области pH

4,2—4,5 обладает электролит, содержащий $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Аноды для кадмирования в кислых электролитах изготовляют из чистого электролитического Cd. Во всех электролитах Cd аноды растворяются с высоким (~100 %) выходом по току.

Режим работы (температура и плотность тока) примерно такой же, как в кислых Zn электролитах.

В табл. 2 приведены составы кислых электролитов кадмирования и режимы осаждения.

Цианистые электролиты. Основными компонентами кадмиевых электролитов являются комплексная цианистая соль кадмия $Na_2Cd(CN)_4$ или $K_2Cd(CN)_4$, свободный цианид и Na_2CO_3 или K_2CO_3. Исходными веществами для

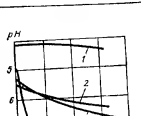


Рис. 3. Буферные свойства электролитов сернокислого кадмия (концентрация NaOH 0,2 н.):
1 — $CdSO_4 + Al_2(SO_4)_3$; 2 — $CdSO_4 + H_3BO_3$; 3 — $CdSO_4 + H_3BO_3$; 4 — $CdSO_4$; 5 — $CdSO_4 + CH_3COONa$

2. Составы кислых электролитов кадмирования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
$CdSO_4 \cdot 8H_2O$	60—65	—	—	50—75	350—380	—	—
$Cd(BF_4)_2$	—	—	—	—	—	113	200—220
CdO	—	15—30	—	—	—	—	—
$CdCl_2$	—	—	40—50	—	—	—	—
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	25—30	—	—	—	—	—	30—45
HF	—	45—75	—	—	—	—	—
H_2SO_4	—	—	—	—	20	—	—
H_3BO_3	30—35	—	—	—	—	42	25—40
$(NH_4)_2SO_4$	—	—	210—280	—	—	—	—
NH_4BF_4	—	—	30—45	—	—	—	—
NH_4Cl	—	—	—	4—6	—	—	—
NaCl	—	17—40	—	—	—	—	—
Синтанол ДС-10	—	—	1—2	0,5—1	1,0	—	1—2
Лимоза БК-10, мл/л	0,5—0,7	—	—	—	—	—	—
Клей мездровый	—	—	—	—	—	1,0	—
Закрепитель ДЦУ	—	—	7—10	—	—	—	—
Адипонитрил	—	—	—	—	—	5,0	—
Тиомочевина	—	—	—	—	—	—	—
Желатина	—	—	—	—	—	—	—
$i_к$, А/дм²	0,5—1,5	1—4	0,8—1,5	1—3,5	50—150	До 3	2—4
t, °С	15—25	15—22	20—40	18—25	20—10	20	20
pH	0,5—2,5	1,0	4—1,5	0,5—1,5	3—5	4—1,0	3,5—3,6

Примечания: 1. В электролитах № 3 и 6 светлые покрытия осаждаются лишь при $i_к$ = 1,0÷1,2 А/дм², причем во втором из них распределение металла очень неравномерное.

2. В электролите № 4 плотность тока может быть увеличена до 7 А/дм² при перемешивании. Применяется для кадмирования сложнопрофилированных деталей.

3. Электролит № 5 применяется для кадмирования проволоки при интенсивном перемешивании.

4. Электролит № 1 применяется для нанесения Cd покрытия из мелкие детали в колоколах и барабанах.

5. Электролиты № 2, 4, 7 применяются для блестящего кадмирования.

получения растворов солей Cd служат CdO, $Cd(OH)_2$ и $CdCO_3$. При взаимодействии цианида с исходными компонентами наряду с цианидом кадмия $Na_2Cd(CN)_4$ образуется NaOH или Na_2CO_3.

Чем выше концентрация Cd, тем выше допустимая плотность тока и выход металла по току. Концентрация свободного цианида, необходимо.а для обеспечения устойчивости комплексной соли Cd, улучшения структуры и равномерности по толщине осадка, повышения анодной поляризации и повышения растворимости Cd анодов, не должна быть меньше содержания связанного цианида. При покрытии деталей сложной конфигурации рекомендуют поддерживать более высокую концентрацию свободного NaCN.

Выход по току при повышении содержания Cd в растворе от 15 до 30 г/л при постоянной концентрации свободного цианида возрастает, и наводороживание значительно уменьшается. Изменение концентрации NaCN (свободного и общего) при том же содержании Cd незначительно влияет на выход металла по току и на содержание водорода в стали. Таким образом, наибольшее влияние на выход по току и наводороживание стали в цианистых электролитах кадмирования (Cd 15—30 г/л) оказывает изменение концентрации Cd, а не цианида.

Щелочь (NaOH или KOH), образующаяся при приготовлении электролита из CdO или $Cd(OH)_2$, в эквивалентном количестве, способствует повышению электропроводимости раствора. В цианистом электролите всегда присутствуют карбонаты, которые при содержании 0,2—0,7 и. оказывают положительное влияние на качество осадков: они становятся более светлыми и мелкозернистыми.

Помимо указанных основных компонентов, в цианистые кадмиевые электролиты добавляют иногда другие соли и поверхностно активные органические вещества для улучшения структуры покрытия и придания ему блеска, например, соли никеля (0,1—0,2 г/л Ni) или Co.

В ИХХТ АН Литовской ССР разработаны цианистые электролиты кадмирования с наиболее эффективными блескообразующими добавками БК-2, успешно используемые на автоматических заводах.

При нанесении кадмиевых покрытий на высокопрочные стали роль блескообразователей отрицательна. Блестящие покрытия вследствие низкой водородопроницаемости препятствуют удалению водорода из стали при обезводороживании (прогреве до 200 °С), что приводит к дополнительному наводороживанию и увеличению водородной хрупкости стальных деталей за счет диффузии водорода из покрытия в сталь.

Электроосаждение Cd совместно с Ti из цианистых растворов резко уменьшает наводороживание стали. При электролитическом нанесении Cd покрытия из такого электролита, содержащего 0,3—0,8 г/л Ti, последний осаждается на катоде совместно с Cd в количестве 0,01—0,5 %. Наводороживание стали в цианисто-калиевых электролитах значительно (в 1,5 раза и более) ниже, чем в натриевых.

Повышение температуры старения значительно ускоряет обезводороживание стальных образцов с покрытием Cd—Ti, и при 200 °С H_2 может быть полностью удален из стали за 1—2 ч.

К вредным примесям цианистого электролита кадмирования относятся примеры те же металлы, что и для цинкования. Содержание до 0,15 г/л шестивалентных соединений Cr не влияет на катодный выход металла по току, но вызывает появление цианистых осадков на катоде.

Загрязнение электролита некоторыми органическими веществами способствует образованию темных неравномерных и пористых осадков. Для удаления этих загрязнений холодный электролит обрабатывают в отдельном резервуаре активированным углем (2 г/л); перед обработкой в электролиту добавляют 1 мл/л 30 %-ной H_2O_2.

Аноды изготовляют из чистого электролитического Cd (не менее 99,9 % Cd). Анодная плотность тока не должна быть выше 2 А/дм².

Составы цианистых электролитов кадмирования и условия электролиза приведены в табл. 3.

При кадмировании сталей (когда необходимо избежать наводороживания и хрупкого разрушения деталей) рекомендуют готовить электролиты на основе только калиевых соединений

2. Составы цианистых электролитов кадмирования и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1	2	3
CdO	35—45	28—40	15—40
NaCN	90—135	110—200	100—150
KCN	—	—	—
NaOH	24—30	—	—
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	40—50	—	—
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	1—2	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	8—12	—	10—20
Декстрин	—	—	1—3
Метатитанат калия (в пересчете на Ti)	—	15—70	0,3—0,8
Лимеда БК-2С, мл/л	—	—	—
$i_{ск}$, А/дм²	0,5—1,0	2,0—3,0	1,0—2,5
t, °С	15—25	18—30	18—15

Примечания: 1. В электролите № 1 при применении реверсированных $i_{ск}$ = 1,0—2,0 А/дм².
2. Электролит № 2 применяется для блестящего кадмирования.
3. В электролите № 3 осаждается Cd покрытия, легированные Ti.
4. БК-2С применяется только при приготовлении электролита; корректировка электролита производится добавкой БК-2.

(KCN, KOH, K_2SO_4) и добавлять к ним 0,3—0,8 г/л метатитаната калия (соли на металлический Ti)

Аммиакатные электролиты. Из аммиакатных электролитов кадмирования применяют главным образом растворы CdO или $Cd(OH)_2$ в концентрированном растворе $(NH_4)_2SO_4$. Образующаяся при этом комплексная соль $[Cd(NH_3)_4]SO_4$ или $[Cd(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4$ растворяется в воде значительно лучше, чем $[Cd(NH_3)_4(H_2O)]_2Cl_2$ и позволяет работать при более высоких плотностях тока.

Поляризуемость катода, рассеивающая способность электролита и структура осадков зависят от pH. При pH < 6 катодная поляризация очень мала, осадки имеют крупнокристаллическую структуру, и распределение металла такое же, что и в кислых электролитах без органических добавок.

Аноды изготовляют из чистого электролитического Cd; анодная плотность тока примерно равна катодной или несколько ниже ее (в отсутствие хлоридов).

Состав и режимы работы аммиакатных электролитов кадмирования приведены в табл. 4.

Пирофосфатные электролиты. Исходными компонентами для приготовления пирофосфатных электролитов кадмирования являются соединения CdO или $Cd(OH)_2$, $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$, $Cd_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ и $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$.

Растворимость $Cd_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ в растворах пирофосфорнокислых солей щелочных металлов незначительна (особенно в растворе $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$). Она несколько увеличивается при повышении концентрации $K_4P_2O_7$, однако для получения пирофосфатного электролита кадмирования (без добавок других комплексообразующих веществ) необходимо брать 15—20-кратный избыток $K_4P_2O_7$ по отношению к $CdSO_4$.

Электроосаждение Cd из пирофосфатного электролита протекает при значительном смещении катодного потенциала в сторону отрицательных значений (рис. 4). Поляризационные кривые, полученные без вращения и при вращении катода с частотой 330 и 1200 об/мин, показывают, что осаждение Cd из пирофосфатного электролита при $i_k > 0,5$ А/дм² сопровождается в основном концентрационной поляризацией, обусловленной, по-видимому, недостаточной скоростью отвода пирофосфатных ионов ($P_2O_7^{4-}$) от поверхности катода.

При повышении плотности тока выход металла по току снижается (рис. 5), что способствует равномерному рас-

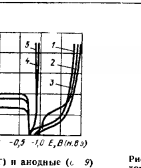


Рис. 4. Катодные (*1—7*) и анодные (*8, 9*) поляризационные кривые в пирофосфатном электролите кадмирования, содержащем 192 г/л $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$, при pH 8, температуре 50 °С и различной концентрации $CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$ г/л:

1, 2, 4 — 9, 9,7; 3 — 22; 1 — без трилона Б; *2, 3, 5* — с добавкой 36,2 г/л трилона Б; *4, 6* — для катода при частоте вращения 330 и 1200 об/мин, *7, 8* — с добавкой K_2HPO_4 (1 : 3 м) предотвращающей металла по катодной поверхности.

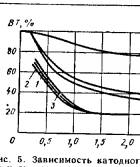


Рис. 5. Зависимость катодного выхода по току от плотности тока в пирофосфатном электролите кадмирования, содержащем 192 г/л $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$, при pH = 8 и различном содержании $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ (г/л):

1, 3 — 4,6; 4, 5 — 9,2; 2 — 22; 1, 4 — без трилона Б; *5, 6* — с добавкой 36,2 г/л трилона Б; *1—2* — при 20 °С; *3—6* — при 50 °С

Применяется также пирофосфатный электролит следующего состава (г/л):

$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	18—22
$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	150—200
трилон Б	35—36

Режим осаждения: t = 50 °С; $i_к$ до 2,0 А/дм²; $i_а$ до 0,4 А/дм².

Электролиты с органическими и смешанными лигандами комплексов кадмия. Трилонатные электролиты. Состав комплексов Cd с трилоном зависит от pH раствора. При pH ≤ 3 в электролите преобладают водородные комплексы кадмия $[CdHY^-]$, при pH > 3,0 — нормальные CdY^{2-} и при pH > 10 возможно образование $[Cd(OH)_xY]^{(2+x)}$. В кислых электролитах (при pH 3—4) при малой катодной поляризации разряжаются в основном простые ионы Cd, образующиеся в результате диссоциации $CdHY^- \rightleftharpoons Cd^{2+} + HY^{3-}$ и $CdY^{2-} + H^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + HY^{3-}$.

Светлые мелкокристаллические осадки Cd осаждаются из электролита следующего состава (г/л):

$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	75—80
трилон Б	120—140
KOH	35—40

Режим осаждения: t = 18—25 °С; $i_к$ — 1,0—2,0 А/дм², $i_а$ — 0,7—1,0 А/дм²; pH 6,5—7,5

Хорошие по качеству осадки Cd получены из электролитов следующего состава (г/л):

1. CdO	32
трилон Б	280
NaCl	58
NaOH	58
2. $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	64
трилон Б	112
NaOH	40

Режим осаждения: t = 18—25 °С; $i_к$ — 10 А/дм², pH 11. Выход по току при увеличении $i_к$ > 5 А/дм² резко снижается и составляет 77, 75, 45 и 35 % соответственно при $i_к$, равных 5; 8; 10 и 15 А/дм².

Гликоколевый электролит содержит кадмий в виде прочного комплексного соединения с аминоуксусной кислотой (гликоколом). Качество осадков кадмия, получаемого из этого электролита, в значительной степени зависит от pH раствора.

Электролит имеет следующий состав (г/л):

CdO	40
гликокол	110
NaCl	58
тиомочевина	2,5
клей столярный	1

Режим осаждения: t = 20—35 °С; $i_к$ до 1 А/дм²; pH 7—8. ВТ = 98—100 %.

Осаждение сплавов. Сплав Cd—Ni. Наибольшее применение нашел электролит следующего состава (г/л):

сульфат кадмия	15—20
сульфамат никеля	115—125
глиоколь	60—75

4. Составы аммиакатных электролитов кадмирования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита			
	1	2	3	4
$CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$	—	40—60	40—60	—
CdO	—	—	—	30—40
CdCl₂	40—50	—	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	—	240—250	140—160	200—300
NH_4Cl	200—280	—	—	—
NaCl	30—40	—	—	—
H_3BO_3	—	—	25—30	20—30
Диспергатор НФ-А, мл/л	—	50—100	—	—
Уротропин	—	15—20	—	—
Клей столярный мездровый	1—2	—	—	2
Тиомочевина	7—10	—	—	—
ОС-20	—	0,7—1,2	—	—
Добавка ДХТИ 203-А, мл/л	—	—	20—40	—
Добавка ДХТИ 203-Б, мл/л	—	—	30—50	—
$i_к$, А/дм²	0,8—1,	0,8—1,2	1—5	1,7—1,0
t, °С	18—25	18—25	15—30	18—25
pH	4,1—4,5	4,1—5,5	7—8	5,0—6,8

Примечания: 1. Электролит № 1 применяется для кадмирования деталей и высокопрочных и пружинных сталей.

2. Электролит № 2 характеризуется высокой РС и стабильностью. Покрытия осаждаются полублестящие

3. Электролит № 4 применяется для блестящего кадмирования

желатина	1,5—2,0
нафталиндисульфокислота	2,0—2,5

Режим осаждения: t = 40—45 °С; pH 9,2—9,6, $i_к$ = 1,5—1,5 А/дм², аноды — из кадмия, в осадках содержится 5—20 % Ni.

Сплав Cd—Sn. Покрытия сплавом Cd—Sn улучшают свинчиваемость и паяемость деталей. Их применяют для защиты от коррозии крепежных деталей из стали и меди, а также изделий, работающих в условиях морского и тропического климата. Для осаждения сплава Cd—Sn, содержащего 20—50 % Sn, применяют электролит следующего состава (г/л):

$Cd(BF_4)_2$	240—250
NH_4BF_4	150—160
HBF_4	50—70
H_3BO_3	18—20
$Sn(BF_4)_2$	20—30
клей столярный	1—2

Режим осаждения: t = 20—30 °С, $i_к$ — 1,5—2 А/дм², аноды — из сплава Cd—Sn.

Перемешивание приводит к обогащению сплава Sn, как и при увеличении концентрации Sn в электролите. Так, при содержании $Sn(BF_4)_2$ — 30÷÷40 г/л в осадках содержится 60—80 % Sn.

Сплав Cd—In. Покрытия сплавом Cd—In применяют в радиотехнике и электронике для улучшения паяемости деталей, а также для защиты их от коррозии в условиях морского и тропического климата. Покрытия сплавом Cd—In, содержащие более 50 % In, получают из сульфаматного электролита. Но покрытия сплавом Cd In, богатые In, обладают меньшей коррозионной стойкостью.

Полиэтиленполиаминовый электролит позволяет получать коррозионностойкие покрытия, особенно в средах, содержащих продукты окисления смазочных масел и органические кислоты. Оптимальным для осаждения сплава Cd—In является электролит следующего состава (г/л):

$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	25—50
$In_2(SO_4)_3$	10—15
полиэтиленполиамин	100—140
$(NH_4)_2SO_4$	80—100

Режим осаждения: t = 20 °С; перемешивание при частоте вращения мешалки, равной 200 об/мин; $i_к$ — 2÷÷4 А/дм²; pH 9,6—9,8, ВТ 87—88 %; анод — из Cd. При этом получа.т светло-серебристые покрытия, содержащие 10—25 % In и имеющие мелкокристаллическую структуру.

5. Неполадки при кадмировании

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
	Цианистые электролиты	
Пригары	Высокая плотность тока, небольшое расстояние между анодом и катодом	Понизить плотность тока, увеличить расстояние между катодом и анодом
Покрытие темное	Низкая плотность тока, нарушен состав электролита	Установить необходимую плотность тока, проверить состав электролита (химическим анализом)
Покрытие шероховатое	Электролит загрязнен взвешенными частицами	Профильтровать электролит
Вздутие покрытия и пузырьки	Плохая подготовка поверхности, завышена плотность тока	Более тщательно провести обезжиривание и активирование, понизить плотность тока
Пятна на поверхности кадмия	Детали очень пористы, плотность тока завышена	Пропустить детали перед нанесением покрытия на 3—5 с в водный раствор кислого виннокислого калия (4 г на 1 л воды) при комнатной температуре, понизить плотность тока
Отслаивание покрытия	Детали недостаточно обезжирены и слабо активированы	Более тщательно провести операции обезжиривания и активирования
Пятнистое покрытие	Плохая подготовка поверхности	Улучшить подготовку
	Загрязнение электролита органическими соединениями (некачественными добавками)	Разбавить электролит водой и откорректировать по новым компонентам, переработать электролит
Сплошное покрытие	Низкая температура электролита при высокой плотности тока	Подогреть электролит с 30—35 °С или снизить плотность тока
Непокрытие углубленные участки поверхности	Недостаточная рассеивающая способность электролита; высокая концентрация кадмия, низкая концентрация цианистого натрия, высокая температура электролита	Снизить концентрацию Cd, заменить Cd аноды угольными, добавить NaCN, снизить температуру электролита
Крупные кристаллы и дендриты	Загрязнен электролит или низкая плотность тока и высокая температура	Повысить плотность тока, устранить загрязненность электролита, понизить температуру, если электролит подогревается, уменьшить содержание свободного кадмия. Проработать электролит, добавить щелочь
Покрытие хрупкое	Электролит загрязнен органическими веществами, в электролите недостает щелочи	Увеличить содержание щелочи
Низкий выход кадмия по току (при обильном выделении водорода)	Недостаточное содержание Cd в электролите, мало содержание NaCN или избыток NaCN	Повысить содержание Cd в электролите после кадмирования, повысить содержание NaCN, понизить плотность тока
Пассивирование анодов (темная пленка на аноде)	Недостаток в содержании свободного цианида и едкого натра; высокая анодная плотность тока	Повысить содержание цианида и едкого натра в электролите, уменьшить анодную плотность тока
Покрытие пятнистое, аноды чернеют	Загрязнение в электролите примесей свинца, олова, сурьмы (св. 0,05 г/л каждого) или мышьяка (0,005 г/л)	Проработать электролит, плотность тока 0,2—0,5 А/дм²
	Сернокислые электролиты	
Появление на анодах белого налета	Наличие свинца в анодах	Раз в смену чистить анод и выгружать их на ночь после окончания кадмирования

Продолжение табл. 5

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Покрытие темное губчатое	Повышенная плотность тока, наличие примесей	Снизить плотность тока; проработать электролит под током
Блестящие голосы на покрытиях	Избыточное содержание в электролите Ni, Co, попадающих в ванну с деталями или исходными реактивами	Проработать электролит под током
	Хлористоаммонийные электролиты	
Покрытие темное	Разложение тиомочевины при растворении в горячей воде	Добавить тиомочевину в соответствии с данными анализа
	Повышенное значение pH электролита	Довести кислотность раствора до pH 2—3 и проработать электролит
Пригары	Высокая плотность тока, небольшое расстояние между анодом и катодом, низкая кислотность электролита;	Понизить плотность тока, увеличить расстояние между анодом и катодом, откорректировать электролит химически чистой HCl
Покрытие шероховатое	Высокая плотность тока, электролит загрязнен механическими примесями	Снизить плотность тока, профильтровать электролит
	Сульфатноаммонийные электролиты	
Покрытие темное	Недостаточное содержание ОС-20, низкая температура электролита	Повысить содержание ОС-20, повысить температуру электролита выше 25 °С
Покрытие темное в углублениях деталей	Недостаточное содержание уротропина	Повысить содержание уротропина в электролите
	Низкое содержание диспергатора НФ	Увеличить содержание диспергатора НФ в электролите
Замедление скорости осаждения кадмия (снижение выхода кадмия по току)	Повышенное значение pH электролита (pH > 6), высокая катодная плотность тока	Довести кислотность электролита до pH 5,0—5,5, снизить катодную плотность тока до 0,8—1,2 А/дм²
Покрытие губчатое	Пониженное значение pH электролита (pH < 4), недостаточное содержание ОС-20	Довести кислотность электролита до pH 4,0—5,5, увеличить содержание ОС-20
Покрытие темное губчатое	Накопление в электролите примесей Pb, Sn, Sb, As (св. 0,02 г/л каждого) или Ni, Fe (св. 0,5 г/л каждого)	Проработать электролит при плотности тока 0,3—0,5 А/дм²

НЕПОЛАДКИ ПРИ КАДМИРОВАНИИ

Неполадки при кадмировании, причины их появления и способы устранения приведены в табл. 5.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цианистый электролит. В разных емкостях растворить в минимальном количестве воды NaCN(KCN), NaOH, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(NH_4)_2SO_4$) и $NiSO_4 \times \times 7H_2O$. Для растворения допускается применять водопроводную воду (после опробования). Окись кадмия развести в небольшом количестве воды, довести до кашеобразного состояния и при помешивании постепенно добавлять в раствор NaCN. После растворения основной массы CdO добавить раствор NaOH и затем сернокислые соли, все тщательно перемешать, дать отстояться и отфильтровать (через стеклянную вату). К отфильтрованному чистому раствору добавить остальное расчетное количество воды. Последним ввести декстрин. Всю операцию приготовления электролита проводить при соответствующей вентиляции ванны (бортовой отсос).

Окись кадмия можно заменить свежеосажденным $Cd(OH)_2$, полученным из $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ или $CdCl_2$ и промытым

двукратной декантацией. Допускается применение $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ без осаждения щелочью $Cd(OH)_2$.

Блескообразующие добавки вводят в электролит после его проработки током до получения светлых осадков Cd.

Сернокислый электролит. Соли растворить в теплой воде в отдельных емкостях.

В рабочую ванну, заполненную до половины объема водой, осторожно влить H_2SO_4 и затем $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Вспомогательное вещество СС-20 (или другие) тщательно растворить в теплой воде и в этот раствор при перемешивании добавить электролит до полного растворения масляных комочков. Раствор ввести в рабочую ванну при перемешивании, которую затем долить водой до требуемого объема. Электролит проработать несколько часов при i_k 0,7÷1,0 А/дм², после чего ввести добавки.

Хлористоаммонийный электролит. Электролит готовить в винилпластовых ваннах растворением солей.

В половине расчетного объема теплой воды с температурой до 50 °С (желательно применять конденсат, допускается использовать водопроводную воду после ее опробывания) растворить NH_4Cl и затем при перемешивании в той же ванне растворить $CdCl_2$, NaCl и тиомочевину.

Столярный клей предварительно залить холодной водой на сутки, затем при перемешивании нагреть до 40—60 °С (до полного растворения клея) и ввести в отфильтрованный электролит при непрерывном помешивании. Приготовленный электролит долить водой до требуемого объема и при необходимости откорректировать кислотность 25 %-ным раствором NH_4OH или HCl.

При отсутствии $CdCl_2$ можно использовать CdO и HCl. Приготовление раствора $CdCl_2$ проводить в отдельной винилпластовой ванне. Для получения 100 л хлористоаммонийного электролита кадмирования в ванну емкостью 50 л залить 5 л HCl (плотность 1,19) и добавить 35 л воды. В полученный раствор HCl ввести 2,8 кг CdO. Раствор перемешать до полного растворения CdO. Затем нейтрализовать избыток HCl 25-%-ным раствором NH_4OH до pH 4,0—4,5.

Полученный раствор $CdCl_2$ отфильтровать, перелить в ванну кадмирования, затем добавить теплую воду растворить NH_4Cl, NaCl и тиомочевину. Последним добавить столярный клей, приготовленный, как указано выше.

Электролит проработать при i_k 0,25÷0,50 А/дм² до получения светлых гладких мелкокристаллических осадков Cd. Время проработки электролита зависит от чистоты химикатов (около 0,5—1,0 А·ч на 1 л электролита).

Сульфатноаммонийный электролит. Каждый из компонентов электролита взвесить в соответствии с заданным составом и объемом ванны. Соли растворить в теплой воде в отдельных емкостях. Растворы солей $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ и $(NH_4)_2SO_4$ декантировать в рабочую ванну, затем ввести растворенные в воде диспергатор НФ и уротропин.

Вспомогательное вещество ОС-20 или другие добавки тщательно растворить в теплой воде и в этот раствор при перемешивании добавить электролит до полного растворения масляных комочков. Раствор ввести в рабочую ванну при перемешивании, которую затем долить водой до требуемого объема.

Полученный электролит подкислить H_2SO_4 до pH 4,0—5,5.

Электролит проработать при i_k — 0,25÷0,50 А/дм² до получения светлых гладких мелкокристаллических осадков Cd. Время проработки зависит от чистоты химикатов (около 0,5—1,0 А·ч на 1 л электролита). В электролиты блескообразующие добавки вводят после проработки электролита.

Электролиты кадмирования контролировать в зависимости от загрузки ванн, но не реже двух раз в месяц. При этом проводить химический анализ электролитов на содержание основных компонентов и вредных примесей, pH электролитов проверяя ежедневно. Электролиты кадмирования корректировать с учетом данных химического анализа добавлением компонентов до требуемой концентрации. Кислотность корректировать 3—5 %-ным раствором HCl или H_2SO_4 в зависимости от состава электролита и 3—5 %-ным раствором NH_4OH и NaOH.

Электролиты хлористоаммонийные проверять на склонность стали к коррозионному растрескиванию и наводороживанию по ОСТ 1 90211—76.

Глава 10. ЖЕЛЕЗНЕНИЕ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Электролитическое железнение применяют в основном для повышения поверхностной твердости и сопротивления механическому изнашиванию деталей в полиграфической промышленности для осталивания печатных форм, изготовления методом гальванопластики толстых печатных форм и восстановления изношенных деталей машин.

Для железнения применяют растворы сернокислой, хлористой и борфтористоводородной солей Fe^{2+}.

Железо в обычной атмосфере быстро ржавеет, т. е. покрывается бурым налетом гидратированного оксида железа. При прокаливании в воздухе Fe окисляется, превращаясь в Fe_2O_3 или Fe_3O_4, FeO. В водных растворах железо образует два вида ионов различной валентности Fe^{2+} и Fe^{3+}, которым соответствуют два вида окислов FeO и Fe_2O_3 и два вида гидратов окислов $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$.

Потенциал Fe, измеренный по н. в. э., равен —0,440 В. Поэтому Fe легко растворяется в разведенных кислотах, образуя в растворе ионы Fe^{2+}.

Осадки электролитического Fe по своим свойствам и строению отличаются от Fe, полученного в обычном металлургическом процессе. Изменение свойств электролитического Fe обусловлено прежде всего особенностью катодного процесса его получения.

Покрытия на деталях, полученные в процессе осаждения Fe при высоких температурах, малых плотностях тока и высокой концентрации электролита, имеют гладкую бархатистую поверхность красивого серебристо-белого цвета, темнеющую после непродолжительного пребывания на воздухе. С повышением плотности тока бархатистость осадка уменьшается, сменяется слабым блеском, и при достаточно большой плотности тока покрытие становится блестящим. Вместе с тем увеличивается твердость и сопротивление разрыву и уменьшается вязкость.

В хлористых железных электролитах различной концентрации соли Fe (200—600 г/л) при изменении температуры (25—100 °С) и плотности тока (2—140 А/дм²) осаждаются покрытия в широком диапазоне микротвердости 135÷647.

Зависимость микротвердости от температуры нагрева осадков Fe приведена на рис. 1.

Изменение пористости электролитического Fe (число площадок (пятна) на 1 мм²) в зависимости от плотности тока и температуры показано ниже.

t, °С	80	60	80	80
i_k, А/дм²	21	40	60	70
Число площадок на 1 мм²	4	30	41	46
t, °С	80	60	70	60
i_k, А/дм²	80	40	40	40
Число площадок на 1 мм²	52	162	64	9,5

Пористость электролитического Fe наиболее быстро (в 7,5 раза) растет при изменении плотности тока от 20 до 40 А/дм². Дальнейшее повышение плотности тока характеризуется более медленным увеличением числа площадок. Температура электролита оказывает резкое (по сравнению с вли-

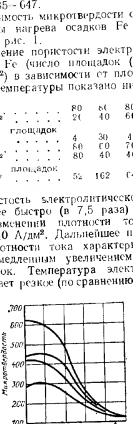


Рис. 1. Влияние нагрева на микротвердость электролитического железа (значения температуры соответствуют 200, 400, 600 °С)

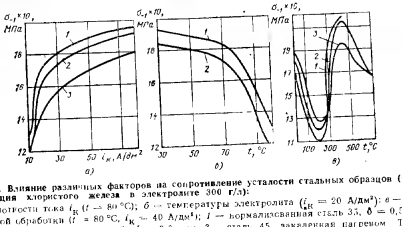


Рис. 2. Влияние различных факторов на сопротивление усталости стальных образцов (концентрация хлористого железа в электролите 300 г/л):
а — плотности тока (t_K = 80 °С); *б* — температуры электролита (i_K = 20 А/дм²); *в* — термической обработки (t = 80 °С, i_K = 40 А/дм²); *1* — нормализованная сталь 35, δ = 0,5 мм; *2* — нормализованная сталь 45; δ = 0,5 мм; *3* — сталь 45, закаленная нагревом ТВЧ, δ = 0,3 мм; *а* и *б* — значения σ_{-1} соответствуют 120; 140; 160; 180 МПа; *в* — 110, 130, 150, 170, 190 МПа

янием плотности тока) влияние на пористость осадка. Структура осадка Fe, полученного из электролитов различного состава, показала, что повышение концентрации соли Fe в электролите сопровождается уменьшением пористости.

Влияние покрытия на сопротивление усталости приведено на рис. 2.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ ПОКРЫТИЙ И СПЛАВОВ

Хлористые электролиты. Такие электролиты обеспечивают получение плотных мелкозернистых осадков толщиной до 1,0—1,5 мм (твердые) и до 3—5 мм (мягкие) с высокими механическими свойствами и износостойкостью, близкой к износостойкости закаленной стали.

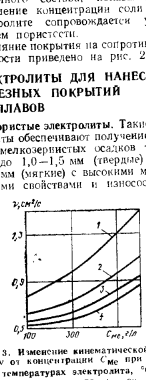


Рис. 3. Изменение кинематической вязкости ν от концентрации C_{Me} при различных температурах электролита, °С:
1 — 40; *2* — 60; *3* — 75; *4* — 80

Электролиты допускают применение высоких плотностей тока. Процесс осаждения Fe в них протекает с достаточным выходом по току и большой производительностью (до 0,4—0,5 мм/ч и более). Изменение плотности тока в значительных пределах (20—100 А/дм²) сопровождается незначительными (1,5—2,0 %) колебаниями выхода по току, что позволяет точно определять длительность процесса.

Важными характеристиками электролита являются: концентрация хлористого железа (C_{Me}), плотность ρ, кинематическая вязкость ν, удельная электропроводимость κ.

Между плотностью электролита и концентрацией хлористого железа существует прямо пропорциональная зависимость (значения плотности получены при температуре раствора 15,5 °С); ρ изменяется от 1,06 до 1,40 г/см³ при изменении концентрации от 106 до 686 г/л.

На вязкость электролита оказывают влияние концентрация $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ и температура раствора (рис. 3).

С повышением концентрации $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ до 400 г/л величина удельной электропроводимости возрастает и приобретает максимальное значение при указанной концентрации (рис. 4). Дальнейшее повышение концентрации сопровождается снижением электропроводимости.

1. Скорость осаждения Fe (мм/ч) в зависимости от i_K и ВТ

i_K, А/дм²	ВТ, %				i_K, А/дм²	ВТ, %			
	80	85	90	95		80	85	90	95
1	10,6	11,3	12,6	12,7	20	212	26	210	253,6
3	31,8	33,9	36,0	38,0	31	318	339	360	380,1
5	53,0	56,5	60,1	63,6	40	424	452	80	507,2
10	106,0	113,1	120,2	126,8	50	530	56	6	6,5,0

Скорость осаждения Fe определяют по табл. 1.

В практике в настоящем времени получили распространение четыре типа хлористых электролитов, различных по концентрации соли железа: I — малоконцентрированный (200—220 г/л); II — среднеконцентрированный (400—450 г/л); III — высококонцентрированный (600—680 г/л); IV — среднеконцентрированный оптимальной концентрации (300—350 г/л) (псевдостационарный).

Малоконцентрированный электролит (тип I) получил широкое применение для восстановления деталей твердым Fe на авторемонтных заводах. При температуре 60—80 °С и плотности тока 30—50 А/дм² в электролите получают плотные и гладкие покрытия высокой твердости HV = 450÷650, толщиной 0,8—1,5 мм. Толщина покрытий ограничивается появлением на поверхности осадков шероховатости и дендритов, которые возникают тем быстрее, чем выше плотность тока и чем ниже температура электролита. Толщина осаждаемого металла может быть значительно увеличена повторным нанесением покрытия на детали после предварительной механической обработки покрытия.

Среднеконцентрированный электролит (тип II) рекомендуется для восстановления деталей, имеющих более высокое изнашивание и сравнительно невысокую твердость. Этот электролит обеспечивает получение гладких плотных покрытий толщиной до 2 мм и твердостью HV = 250÷450.

Электролит начинают применять для восстановления железом посадочных поверхностей под подшипники в корпусных деталях.

Высококонцентрированный электролит (тип III) при высокой температуре (75—95 °С) и невысокой плотности тока обеспечивает получение мягких (твердость HV = 120÷200) и вязких покрытий толщиной 2—3 мм и более. В этом электролите могут быть получены и твердые покрытия (до HV = 600), но более шероховатые, чем покрытия, полученные из электролитов с меньшей концентрацией Fe.

Электролит типа IV обладает по сравнению с другими существенными преимуществами и рекомендуется для широкого применения.

Процесс осаждения железа в кислых хлористых электролитах осуществляют с применением растворимых анодов, изготовляемых из низкоуглеродистых сталей.

Растворение анодов происходит химическим и электрохимическим путем. При малой плотности тока растворение анодов происходит с большой скоростью, и при i_K = 5 А/дм² анодный выход достигает 144—208 %. С увеличением плотности тока до 20 А/дм² анодный выход по току снижается и при дальнейшем увеличении плотности тока почти не изменяется.

Осаждение Fe из малоконцентрированных хлористых электролитов с применением растворимых анодов

Рис. 4. Зависимость удельной электропроводимости κ от концентрации C_{Me} при различных температурах электролита, °С:
1 — 40; *2* — 6 ; *3* — 75; *4* — 80

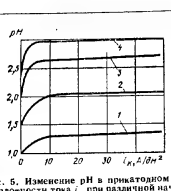


Рис. 5. Изменение pH в прикатодном слое от плотности тока $i_к$ при различной начальной концентрации HCl (г/л) в электролите: *1* – 1,6; *2* – 1,5; *3* – 2,0; *4* – 2,25

сопровождается избыточным растворением анодов и накоплением Fe в электролите. При достаточно высоких плотностях тока скорость растворения стальных анодов (Ст3) превышает скорость осаждения Fe из катода примерно на 15–20 %. Это увеличение концентрации хлористого Fe в некоторой степени компенсируется потерями электролита во время работы ванны.

В электролите с содержанием $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 300–350 г/л анодные и катодные выходы Fe по току почти одинаковы, и концентрация Fe в электролите сохраняется почти неизменной.

Кислотность электролита, характеризуемая величиной pH, является одним из важнейших параметров катодного процесса электроосаждения Fe. При недостаточной кислотности электролит становится мутным из-за выпадения $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ в виде хлопьев. Увеличение кислотности электролита снижает выход Fe по току. По этой причине кислотность электролита желательно поддерживать на минимальном уровне.

В условиях высоких (применяемых на практике) плотностей тока скорость восстановления ионов H^+ настолько большая, что их убыль из прикатодного слоя не успевает восполняться за счет притока из электролита. В результате кислотность электролита вблизи катода становится гораздо меньшей, чем в общем объеме электролита, т. е. происходит защелачивание прикатодного слоя, при котором возможно образование нерастворимой гидроокиси железа (явление гидратообразования).

Влияние плотности тока на изменение pH в прикатодном слое в электролите с концентрацией $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 300 г/л при различной начальной концентрации HCl и $t = 75$ °С показано на рис. 5. При электроосаждении Fe из горячих хлористых электролитов pH в прикатодном слое увеличивается на 0,36–0,72.

Большое влияние на величину pH гидратообразования оказывает присутствие в электролите ионов Fe^{3+}. В присутствии восстанавливающего агента, например, металлического Fe, ион Fe^{3+} реагирует с ним, стремясь к наиболее устойчивой степени окисления, т. е. к двухвалентному состоянию $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$.

Склонность электролита к окислению $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ тем больше, чем выше температура и меньше кислотность электролита. Поэтому в нем необходимо поддерживать определенный избыток свободной кислоты.

Основным критерием при определении верхнего предела концентрации HCl является катодный выход Fe по току. Концентрация HCl более 3 г/л резко снижает выход Fe по току. Поэтому концентрацию HCl, равную 3 г/л, следует считать верхним допустимым пределом. Нижний предел концентрации HCl – 1,1 г/л.

Максимальную рассеивающую способность (72,3 %) имеет электролит с концентрацией $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 400 г/л. Повышение температуры с 45 до 70 °С сопровождается повышением рассеивающей способности примерно в 1,5 раза.

Увеличение плотности тока и повышение температуры электролита также заметно улучшает рассеивающую способность электролита.

Перед железнением в хлористых электролитах проводят электрохимическую активацию на аноде в растворе следующего состава (г/л):

H_2SO_4	365
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	10–25

Режим обработки: $t = 15$–20 °С; $i_а = 6$–7 А/дм²; продолжительность обработки 2–3 мин; катоды из Pb или стали 08Х18Н10Т.

После активации детали тщательно промывают в воде до полного удаления остатков кислоты, мокрыми загружают в ванну, выдерживают без тока 10–180 с в зависимости от размера детали. В начале электролиза $i_к = 1$–5 А/дм², а затем в течение 5–10 мин. увеличивают $i_к$ до расчетного значения.

Сернокислые и борфтористоводородные электролиты. Для железнения применяют электролиты следующего состава (г/л):

1. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 200–250
   $H_2C_2O_4$ 1–4
   K_2SO_4 100–150
   Режим осаждения: $t = 20$–60 °С; $i_к = 3$–10 А/дм²; pH 2,5–3,0; ВТ = 98 %.
2. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 420
   $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 100
   Режим осаждения: $t = 20$–70 °С; $i_к = 3$–12 А/дм², pH 2,7–3,1; ВТ = 70–90 %. Верхний предел допустимой плотности тока соответствует верхнему значению температуры электролита.

Из борфтористоводородных электролитов применяют электролит следующего состава (г/л):

$Fe(BF_4)_2$	300
HBF_4	1–2
H_3BO_3	18

Режим осаждения: $t = 20$–60 °С; $i_к = 2$–12 А/дм²; pH 3,2–3,6; ВТ = 60–97 %. Верхний предел допустимой плотности тока соответствует верхнему значению температуры электролита.

Перед железнением в сернокислых и борфтористоводородных электролитах проводят электрохимическую активацию на аноде в растворе следующего состава (г/л):

H_2SO_4	350–365

Режим обработки: $t = 15$–30 °С, плотность тока для углеродистой стали 50–60 А/дм², для чугуна – 15–20 А/дм²; продолжительность обработки 1 мин.

Обработка после активации аналогична обработке деталей после активации при железнении в хлористых электролитах.

Кроме указанных электролитов, применяются также электролиты с добавками сернокислого марганца, органических веществ, а также растворы солей железа на основе органических соединений (фенолсульфоновый, сульфосалициловый, глицериновый и др.).

Аноды. Процесс осаждения твердого Fe осуществляют обычно с растворимыми анодами. Для уменьшения загрязнения электролита анодным шламом применяют аноды из низкоуглеродистой стали с малым содержанием примесей. Для изготовления анодов применяют стали марок 10, 20, Ст2 и Ст3. Следует избегать при изготовлении анодов сталей с повышенным содержанием кремния и хрома.

Общее количество анодов при завешивании в ванну определяют так, чтобы площадь анодов $S_а$ была в 1,5–2 раза больше площади катодов $S_к$ (покрываемых поверхностей).

Размеры анодов должны соответствовать контурам деталей. Применение анодов, выходящих своими размерами за пределы контура деталей, приводит к усиленному образованию дендритов на концевых участках деталей.

При восстановлении твердым железом цилиндрических наружных поверхностей применяют стержневые аноды, изготовленные из прутка. Однако применение круглых анодов вызывает нарушение заданного режима электролиза, так как стальные электроды в процессе работы быстро растворяются, что сопровождается уменьшением их диаметра и полезной площади, т. е. нарушается отношение $S_а : S_к$. Поэтому целесообразно использовать плоские стальные аноды толщиной 6–10 и шириной 40–50 мм.

Для уменьшения загрязнения электролита анодным шламом аноды во время работы ванны следует помещать в чехлы из кислотостойкой ткани (стеклянной, асбестовой, шерстяной). По окончании электролиза чехлы надо тщательно промывать. Аноды должны размещаться в чехлах свободно. Можно делать широкие чехлы для нескольких анодов. Для работы в горячих кислых растворах $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ рекомендуется делать чехлы из стеклянной ткани ТСФ-9П, срок службы которых равен 2,5–3 мес.

После изготовления мешки необходимо прокипятить в воде 2–3 ч, а затем прополоскать горячей водой для удаления замасливателя, пропитывающего ткань.

Электролиты для осаждения сплавов на основе железа. Для осаждения гальванических сплавов Fe–Cr применяют электролит следующего состава (г/л):

сульфат хрома (III)	160
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	30–50
NH_4Cl, CH_3COOH	150
CrO_3	0,5

Режим осаждения: $t = 25$ °С; $i_к = 7$–12 А/дм²; ВТ = 20 + 6 %; анод из стали 12Х17

Готовый электролит следует прокипятить и проработать в течение 3–5 дней, так как образование комплекса хрома с глицеином требует определенного времени.

С увеличением концентрации $Cr_2(SO_4)_3$ содержание хрома в сплаве увеличивается от 4 до 22 %, а выход по току падает.

С увеличением $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ при тех же условиях электролиза содержание железа в сплаве увеличивается от 60 до 90 %. Выход по току возрастает до 44 %, но качество покрытий ухудшается. При содержании железа в сплаве, равном 85–90 %, покрытие темнеет на воздухе и при толщинах 15–20 мкм отслаивается от основы. Наилучший состав сплава Fe–Cr обеспечивается при 25–35 % Cr.

Сплав Fe–Cr–Ni, содержащий 8–17 % Cr и 13–20 % Ni (остальное Fe), осаждают из электролита следующего состава (г/л):

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	50–60
сульфат хрома (III)	250–280
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	110–110
хлорид натрия	150–180
H_3BO_3	25

Режим осаждения: $t = 50$ °С, pH 2,1; $i_K = 6 \div 15$ А/дм², аноды из платины; ВТ = 15 ÷ 25 %.

Хлоридный электролит используют для осаждения сплава Fe–Cr–Ni (7–20 % Cr, 5–30 % Ni, остальное Fe). Электролит имеет следующий состав (г/л):

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	20–40
$CrCl_3 \cdot 16H_2O$	160–180
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	25–70
NH_4Cl	200

Режим осаждения: $t = 20 \div 30$ °С, pH 2,0; $i_K = 10 \div 30$ А/дм², ВТ = $30 \div 40$ %; аноды из платины.

Сплав Fe–P перспективен для восстановления и повышения износостойкости деталей машин. Осаждение таких покрытий ведут в электролите следующего состава (г/л):

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	150–180
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	10–15
HCl	20
	pH 0,8

Режим осаждения: $t = 50 \div 60$ °С; $i_K = 30 \div 50$ А/дм², анод из стали или платины; СП = 0,2 ÷ 0,3 мм/ч. Электролит позволяет получать качественные покрытия толщиной до 1 мм. Содержание P в сплаве 3–10 %. Микротвердость покрытий Fe–P составляет 600–800.

Термообработка покрытий Fe–P при 350 °С в течение 1 ч приводит к повышению микротвердости до 1800. Температура ниже 300 °С не влияет на микротвердость. При $t > 700$ °С твердость также практически не изменяется. Термообработанные покрытия хорошо противостоят схватыванию и задирам в условиях трения без смазочного материала и обладают высокой износостойкостью.

НЕПОЛАДКИ ПРИ ЖЕЛЕЗНЕНИИ

Неполадки при железнении в хлористых электролитах, причины их появления и способы устранения приведены в табл. 2.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ХЛОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Хлористый электролит. Исходными материалами для приготовления электролита являются $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ и HCl.

В производственных условиях из-за дефицитности и быстрой окисляемости $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ электролит приготовляют травлением (до насыщения) в HCl стружек низкоуглеродистой стали.

Для приготовления электролита применяют дистиллированную воду, очищенную или кипяченую, или каким-либо другим способом. Для приготовления 1 л электролита с содержанием C граммов $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ необходимость количество стружки $x_1 = 0{,}281C$ и количество HCl $x_2 = 36{,}7C/a$, где a — процентное содержание (по массе) HCl в кислоте, применяемой для травления.

Количество материалов, необходимое для получения электролитов различной концентрации и рассчитанное по указанным формулам, приведено в табл. 3.

Для приготовления электролита рекомендуется: взять стружку низкоуглеродистой стали (С2, 10 или 20) на 10–20 %, больше, чем это необходимо по расчету (для компенсации потерь при травлении). Стружка должна быть чистой, без ржавчины и окалины, нельзя применять стружку легированных сталей;

обезжирить стружку в 10 %-ном растворе NaOH при $t = 60 \div 70$ °С и промыть после обезжиривания в течение 30 мин;

залить в кислотостойкую ванну HCl, разбавить ее водой (50 % объема

2. Неполадки при железнении и способы их устранения

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Бугристый осадок с неровностями округой формы	Чрезмерно высокая плотность тока, высокая шероховатость поверхности перед покрытием. Загрязнение электролита анодным шламом, набаток Fe^{3+} в электролите (окисленный электролит)	Снизить плотность тока, шлифовать шероховатость при механической обработке. Фильтровать электролит, восстановить его проработкой током
Шероховатый осадок с неровностями игольчатой формы		
Разрывы в отслаивание осадка (при мягком покрытии)	Плохое обезжиривание; неправильный режим электрохимической подготовки	Улучшить обезжиривание деталей, обеспечить правильный режим электрохимической подготовки
Шелушение осадка (при твердом покрытии)	Чрезмерно большие размеры анодов и неправильное их расположение; неудовлетворительная экранировка и защита детали	Правильно выбрать размеры и расположение анодов, обеспечить правильную экранировку и защиту детали
Затеки, частичное отслаивание на концах детали и непокрытые участки	Плохая промывка после анодного травления, плохая очистка деталей от мелкимы загрязнений и радиальных	Тщательно очищать и промывать детали после анодного травления
Слоистость покрытия	Перерывы тока; резкое колебание кислотности и температуры при электролизе	Не допускать перерывов тока; поддерживать кислотность и температуру электролита в оптимальных пределах
Затеки и частичное отслаивание осадка на границе изоляции	Недостаточная продолжительность сушки и плохое качество изоляционного материала	Увеличить время и температуру сушки (если это допустимо) и изоляцию; заменить изоляционный материал на более качественный
«Сожженный» осадок	Несоответствие между кислотностью электролита и параметрами режима	Повысить кислотность электролита и выбрать более мягкие режимы электролиза
Продольные борозды	Малая кислотность	Повысить кислотность электролита
Места, защищенные изоляцией, обрастают дендритами	Недостаточная толщина изоляционной пленки; неудовлетворительное качество изоляции	Увеличить количество слоев изоляционного материала или его толщину; сменить изоляцию
Детали полностью или частично не покрываются железом	Нарушен контакт в анодной или катодной цепи; неправильная полярность ванны; анодные покрытия толстым слоем шлама; малая плотность тока	Проверить и обеспечить надежный контакт; переменить полюсы на ванне; очистить и промыть аноды; увеличить плотность тока
Питтинг или продольные полосы-борозды на поверхности осадка	Чрезмерно большая анодная плотность тока; отработанные аноды	Увеличить площадь анодов или заменить их
	Утечка тока при электропроводных стенках; чрезмерно высокая кислотность электролита	Удалить детали и аноды от стенок и дна ванны не менее чем на 50 мм; проверить и откорректировать кислотность
	Недостаточное экранирование этих участков	Применить дополнительные катоды или обеспечить лучшее экранирование
с дендритообразованием на всей изоляции	Недостаточная толщина или качество изоляционной пленки	Увеличить количество слоев изоляционного материала или заменить его лучшим
Неравномерность толщины осадка на поверхности детали	Неправильное расположение деталей относительно стенок или дна ванны; неправильное расположение анодов относительно деталей и друг друга; неудачная конструкция подвесок или экранирующих приспособлений	Проверить и выдержать расстояние от стенок в 50 мм; обеспечить правильное расположение деталей и анодов; изменить количество подвесок и экранирующих приспособлений

3. Материалы для приготовления электролитов

Концентрация $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, г/л	Fe	Необходимое количество, HCl, г/л, плотностью						
		1,14	1,15	1,16	1,17	1,18	1,19	1,20
300	56,2	266	248	232	220	208	196	188
400	84,3	399	372	348	330	312	294	282
400	112,4	532	496	464	440	416	392	376
500	140,4	665	620	580	550	520	490	480
600	168,6	798	744	696	660	624	588	564

кислоты), включить вентиляцию и подогреть раствор до температуры не более 30—40 °С. Количество кислоты следует брать на 10—15% больше расчетного для компенсации потерь при травлении (унос с испарениями вентиляцией);

загрузить в раствор кислоты приготовленную стружку в несколько приемов и травить до прекращения выделения пузырьков водорода. В конце травления в ванне должен быть избыток стружки. При комнатной температуре процесс травления продолжается 1—3 дня, а при нагревании до 40—50 °С заканчивается за 5—6 ч;

перекачать электролит в отстойный бак на 12—18 ч для отстаивания и добавить небольшое количество HCl (0,2—0,3 г/л);

перелить электролит из отстойного бака через фильтр в ванну осаждения железа, довести водой до заданного уровня, проверить ареометром плотность. После приготовления электролит необходимо прорабатать при высокой объемной плотности тока (~2 А/л) в течение 3—5 ч и при повышенной кислотности (2—3 г/л).

Хлористый электролит можно готовить также восстановлением хлорного железа до хлористого.

Растворяется $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в дистиллированной или очищенной каким-либо способом воде. Раствор имеет светло-коричневый цвет. В него добавляют HCl в количестве 10—15 г/л, подогревают до 80—90 °С и прорабатывают током (10—15 А/дм²) в течение 30—40 ч при соотношении $S_a : S_к = 1 : 2$. Проработкой Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} водородом, интенсивно выделяющимся на катоде. После проработки током электролит приобретает светло-зеленый цвет.

Потребное количество $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (*A*), необходимого для приготовления 1 л раствора $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ заданной концентрации (*B*), следует определять по следующей формуле:

$$A = 1{,}36B,$$

где 1,36 — коэффициент, учитывающий процентное содержание Fe в соединениях хлористого и хлорного железа.

Свежеприготовленный электролит при нормальной концентрации HCl 0,8—1,5 г/л имеет светло-зеленый цвет. На воздухе он окисляется и желтеет вследствие образования в нем Fe^{3+}. Осадки Fe в таком электролите получаются некачественные.

Каждому значению pH электролита соответствует определенное значение концентрации HCl, которую определяют по табл. 4.

4. Зависимость pH от концентрации HCl (г/л)

pH	Концентрация HCl в электролите с содержанием $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, г/л			
	210	313	441	584
0,1	—	—	3,55	1,16
0,2	—	7,85	3,0	0,85
0,4	9,26	4,60	2,00	0,40
0,6	6,75	2,75	1,30	0,31
0,8	3,50	1,40	0,73	0,31
1,0	1,50	0,80	0,50	0,27
1,2	1,25	0,45	0,35	0,25
1,4	0,90	0,35	0,29	0,23
1,6	0,65	0,25	—	0,20
1,8	0,15	—	—	0,17
2,0	0,30	—	—	0,15

Глава 11. ОЛОВЯНИРОВАНИЕ И СВИНЦЕВАНИЕ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ ОЛОВЯНИРОВАНИЯ

Олово—серебристо-белый, мягкий металл плотностью 7,28 г/см³, плавящийся при температуре 232 °С. Оно отличается значительной химической стойкостью; окисляется под действием влажного воздуха, слабо реагирует с разбавленными растворами H_2SO_4, HCl и HNO_3, не растворяется в крепкой HNO_3. Концентрированные растворы щелочей при нагревании растворяют Sn с образованием станнатов. Сернистые соединения на Sn почти не действуют.

Стандартный потенциал Sn —0,136 В, и по отношению к железу Sn является более электроположительным, поэтому в условиях атмосферной коррозии оно электрохимически не защищает железо от коррозии. В присутствии органических веществ, содержащихся в пищевых продуктах, потенциал Sn становится более отрицательным, и в этих условиях оно надежнее защищает сталь от коррозии.

Продукты коррозии Sn почти безвредны для человека, поэтому Sn применяется для защиты консервной тары и других изделий, связанных с хранением, приготовлением и транспортированием пищевых продуктов.

При низких температурах Sn переходит в другую модификацию, называемую серым оловом, и рассыпается в порошок. Это явление, известное под названием оловянной чумы, необходимо учитывать при использовании Sn для покрытия деталей.

Оловянные покрытия чрезвычайно пластичны и легко выдерживают вытяжку, штамповку и вытяжку. Детали, подвергнутые оловянированию, легко паяются. Однако эта способность к пайке ухудшается по мере увеличения срока хранения деталей на складе. Легко паяются с помощью без кислотных флюсов лишь оловянированные детали со сроком хранения не более 10—15 сут. Через 2—3 недели хранения деталей пайка осуществляется уже с большим трудом. В целях улучшения условий пайки вместо покрытий Sn часто применяют сплавы Sn—Pb с содержанием Sn от 18 до 60%. По аналогии с оловянно-свинцовыми припоями покрытия из сплавов олова называют также ПОС (ПОС-18, ПОС-30, ПОС-40, ПОС-60) в зависимости от количества Sn в сплаве.

Сплавы Sn лучше, чем чистое Sn, сохраняют способность к пайке после хранения. Особую стабильность проявляют сплавы олова с висмутом при содержании последнего 0,3—5%. Сплавы Sn—Bi обеспечивают способность к пайке после годичного хранения в складских условиях.

Электрохимическое оловянирование в водном растворе позволяет наносить покрытие любой заданной толщины с незначительными потерями Sn. Электрохимическое оловянирование производится как в кислых, так и в щелочных растворах. В качестве кислых электролитов применяют растворы солей Sn на основе H_2SO_4, HCl, HBF_4, фенолсульфоновой кислот, в качестве щелочных — станнатные и пирофосфатные.

В кислых электролитах Sn находится в виде Sn^{2+}. В отсутствие ПАВ из этих электролитов Sn выделяется без заметной поляризации. В связи с этим осадки, выделяющиеся из кислых растворов без специальных органических добавок, получаются крупнозернистыми и уже при небольшой толщине слоя становятся рыхлыми. Плотные, компактные мелкозернистые осадки Sn с относительно равномерным распределением по толщине можно получать из кислых электролитов только в присутствии определенных органических веществ, значительно повышающих катодную поляризацию.

Допустимый верхний предел катодной плотности тока в кислом электролите выше, чем в щелочном. Выход металла по току близок к 100 %, что объясняется высоким перенапряжением водорода на Sn.

В щелочном электролите Sn присутствует в виде комплексных ионов Sn^{2+} и Sn^{4+}.

Плотные, мелкозернистые осадки на катоде получаются только при восстановлении Sn^{4+} из станнатных растворов. Процесс протекает при значительной катодной поляризации, которая возрастает при понижении концентрации Sn и температуры и при увеличении концентрации щелочи.

Щелочные электролиты удовлетворительно работают только при температуре электролиза не ниже 65 – 75 °С. Понижение температуры приводит к снижению выхода металла по току, пассивированию анодов и снижению качества осадка. Это обстоятельство, а также большая поляризуемость катода обеспечивают высокую рассеивающую способность станнатных электролитов.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ОЛОВЯНИРОВАНИЯ

Кислые электролиты. Наиболее широкое применение в промышленности получил сернокислый электролит. Составы кислых электролитов оловянирования приведены в табл. 1.

Крупное достижение в области электролитического оловянирования — создание электролитов для электроосаждения блестящих Sn гальванопокрытий. Наиболее удовлетворительные результаты достигнуты при разработке сернокислых электролитов с несколькими блескообразователями.

Осадки хорошего качества получаются в тех случаях, когда в электролите одновременно присутствуют добавки двух или трех ПАВ.

Хорошим блескообразующим свойством обладают электролиты, содержащие β-нафтол, желатину и м-толуидин. Получены блестящие осадки Sn в неподвижном электролите при содержании 5 –10 г/л м-толуидина при $t_к = 2 \div 5$ А/дм² и $t = 15 \div 25$ °С. При перемешивании в электролите допустимый предел плотности тока увеличивается до 15 –20 А/дм².

Добавление к электролиту частично окисленных м-толуидина и о-толуидина или анилина способствует появлению зеркального блеска осадков Sn. Было установлено, что при одновременном присутствии в электролите β-нафтола, желатины и м-толуидина резко усиливается их адсорбция в области значений потенциалов, соответствующих выделению Sn.

Блескообразующими добавками к сернокислому электролиту оловянирования могут служить также различные смолы, получаемые при сухой перегонке древесины.

Для электроосаждения блестящих оловянных покрытий необходима периодическая очистка электролитов с помощью угля и постоянная или периодическая фильтрация электролитов, поскольку в результате окисления ионов Sn^{2+} образуется шлам. Нерастворимый осадок, содержащий Sn^{4+}, является почти коллоидным, и для полной очистки электролита необходимо пользоваться специальными коагулянтами. Допустимо загрязнение электролита следующими примесями (г/л) Ni или Zn до 4, Cu до 0,3, Fe до 1,0 и Cl^- 0,3. При наличии примесей в указанных концентрациях покрытия теряют блеск.

Существует несколько способов приготовления сернокислого электролита оловянирования.

Наиболее простой и экономичный способ состоит в растворении в теплой воде при непрерывном перемешивании рассчитанного количества соли $SnSO_4$.

К раствору $SnSO_4$, чтобы предупредить гидролиз, сразу же добавляют H_2SO_4 из расчета 20—25 г/л и декантируют его в рабочую ванну, куда затем добавляют остальное количество H_2SO_4, остальные компоненты и воду до необходимого уровня.

Фенол или крезол вводят в виде смеси со столярным клеем. Столярный клей предварительно выдерживают в воде в течение суток для набухания. Затем с него сливают воду и растворяют в горячей воде. Раствор клея смешивают с фенолом или крезолом и полученную эмульсию вливают при непрерывном перемешивании в ванну.

Электролит прорабатывают током в течение 3 –4 ч при $i_к = 1 \div 1,5$ А/дм².

Электролитический способ приготовления электролита предусматривает

1. Состав сернокислых электролитов оловянирования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	Электролит					
	1	2	3	4	5	6
$SnSO_4$	20—30	34	15—34	25—50	80—100	50—70
H_2SO_4	70	100	60—100	80—100	140—100	—
Кислосульфоновая кислота	—	—	80—100	—	—	—
Крезол технический	—	—	—	8—10	—	—
β-нафтол	—	—	1	—	—	—
Желатина	—	—	2	—	—	—
Клей столярный	—	5,0	—	1—2	—	—
РС-20	2	—	—	—	—	—
Фенол технический	—	30	—	—	—	80—90
п-Фенолсульфоновая кислота	—	—	—	35—50	—	—
1,4-бутиндиол (15%-ный раствор), мл/л	—	—	—	—	8—10	—
Древесномолочное масло, мл/л	—	—	—	—	5—8	—
Моющее средство «Прогресс», мл/л	—	—	—	—	—	6—11
Диоксидифенилсульфон	—	—	—	—	—	0,4—1
Меноксиэтилфенилфенолмоносульфонат	—	—	—	—	—	—
t, °С	20—50	20—30	20	18—25	18—25	40—60
$i_к$, А/дм²	0,5—2	1—3	0,5—2	2—7	2—6	20—30

* При интенсивном перемешивании.

получение $SnSO_4$ путем анодного растворения металлического Sn в H_2SO_4. Для этого ванну заполняют раствором, содержащим 75—100 г/л $SnSO_4$. На аноды штанги завешивают пластины из чистого Sn, а на катодные — свинцовые или медные полосы, которые погружают в пористые керамические сосуды, являющиеся диафрагмами. Эти сосуды заполняют тем же раствором кислоты. Во время электролиза на катодах выделяется только водород, так как диафрагмы препятствуют проникновению ионов олова к катодам.

При растворении Sn поддерживают плотность тока на анодах 2—3 А/дм², а на катодах 20 –30 А/дм². За каждый ампер-час в раствор переходит с анодов 2 г Sn. Для накопления в электролите 50 г/л $SnSO_4$, что соответствует 28 г металлического Sn, потребуется пропустить на каждый литр электролита 14 А·ч количества электричества.

После накопления в растворе необходимого количества $SnSO_4$ в него вводят смесь фенола и крезола со столярным клеем, приготовленную, как указано выше.

Корректировка электролита, на основании данных анализа, сводится к периодическому пополнению его Sn, H_2SO_4 и коллоидными добавками. Последние вводят из расчета 1 г/л фенола или крезола и 0,1 г/л клея на каждые 10 А·ч/л количества электричества.

Основные неполадки, которые встречаются при эксплуатации электролитов сернокислого оловянирования, и способы их устранения приведены в табл. 2.

Щелочные (станнатные) электролиты. Состав и режим работы щелочных электролитов оловянирования приведены в табл. 3.

Станнатные электролиты обычно готовят непосредственным растворением $SnCl_4$ в щелочи.

Другой способ приготовления заключается в том, что металлическое Sn анодно растворяется в щелочи требуемой концентрации с применением пористой диафрагмы, внутри которой находится стальные катоды. В электролит вводят также окислители (H_2O_2, $K_2S_2O_8$), или наряду с оловянными анодами подвешивают стальные

2. Неполадки при оловянировании в кислых электролитах

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Темные покрытия	Наличие в электролите меди	Проработать электролит постоянным током при $i_к = 3 \div 4$ А/дм²
Покрытия крупнокристаллические, по краям дендриты	Недостаток в электролите фенола или крезола	Добавить вещества из расчета 1 г/л фенола и 0,1 г/л клея в каждый 10 А·ч/л
Образование в ванне нерастворимого осадка	Недостаток H_2SO_4	Добавить H_2SO_4 из оснований анализа
На аноде наблюдается сильное газовыделение. Поверхность их покрыта черным налетом	Пассивирование анодов из-за наличия в них примесей Pb	Чаще вынимать и очищать анод от корки и шлама или сменить аноды
Шероховатость осадка	Загрязнение электролита шламом или механическими примесями	Отфильтровать электролит
Пористые осадки	Недостаток в электролите $SnSO_4$; большая катодная плотность тока	Повысить концентрацию $SnSO_4$; снизить катодную плотность тока

аноды для окисления в станнат образующегося станнита.

Вредной примесью в станнатном электролите является Sn^{2+}. Присутствие в электролите даже незначительного количества станнита приводит к образованию на катоде губчатого осадка, так как ионы $Sn(OH)_6^{2-}$ восстанавливаются на катоде при небольшой поляризации и, следовательно, преимущественно перед ионами $Sn(OH)_6^{2-}$. Поскольку концентрация ионов $Sn(OH)_6^{2-}$ очень мала, уже вскоре после начала электролиза разряд их протекает на предельном токе диффузии. Вследствие этого на выступающих участках или по всей поверхности катода образуются микродендриты, на которых продолжает выпадать осадок в виде рыхлой массы. Кроме того, в присутствии станнита раствор загрязняется взвесями SnO или тонкодисперсного металлического Sn в зависимости от содержания щелочи.

Чтобы Sn переходило в раствор только в виде Sn^{4+} как в период приготовления электролита, так и при эксплуатации готовой ванны, необходимо сразу же запассивировать все аноды и все время поддерживать их в таком состоянии. Запассивированные аноды имеют золотисто-желтый цвет. Для пассивирования анодов необходимо в нагретый до 70—80 °С раствор поместить 2—3 анода и дать на ванну такой ток, чтобы анодная плотность тока была равна 3—4 А/дм². При этом на анодах начинается заметное выделение кислорода, и они в течение 1—3 мин приобретают золо-

3. Составы щелочных электролитов оловянирования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режимы	№ электролита			
	1	2	3	4
$Na_2Sn(OH)_6$	5—90	—	—	—
$K_2Sn(OH)_6$	—	105	210	420
или в пересчете на Sn	20—40	40	80	160
NaOH своб.	8—16	—	—	—
KOH своб.	—	5	22	22
Уксуснокислый натрий	10—25	—	—	—
t, °С	60—80	60—8	80—9	80—90
$i_{ср}$, А/дм²	0,5—2,0	3—10	5—17	16—4
ВТ, %	—	80—5	9—50	90—50

4. Неполадки при оловянировании в щелочных электролитах

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Темное покрытие	Наличие небольших количеств Sn^{2+} в электролите Избыток щелочи Повышенная катодная плотность тока	Добавить перегидроль из расчета 0,2—0,3 мл/л, проработать ванну при нормальном режиме на случайных катодах Нейтрализовать избыток щелочи уксусной кислотой Снизить катодную плотность тока
Губчатые покрытия	В электролит перешло значительное количество Sn^{2+} в результате денассивации анодов	Запассивировать аноды и следить за тем, чтобы напряжение на ванне не понижалось ниже 2,5—4 В; добавить в электролит перегидроль из расчета 0,5—1 мл/л либо 10% раствор перекиси водорода из расчета 1—3 мл/л или проработать электролит на случайных катодах с оловянными и стальными анодами с соотношением их площадей 5 : 3
Аноды систематически чернеют, особенно по краям; содержание олова в электролите уменьшается	Повышенная анодная плотность тока, в результате чего вместо растворения Sn частично идет процесс разряда ионов	Снизить анодную плотность тока путем завешивания добавочных пассивированных анодов. Почерневшие аноды вынуждать из ванны, зачистить стальной щеткой и снова запассивировать
Электролит стал мутным; на дно ванны выпал осадок; на анодах появляется белый налет	Недостаток щелочи Температура электролита выше 80 °С	Добавить щелочь по данным анализа Снизить температуру электролита и не допускать нагревания его выше 75—80 °С
Малый выход по току, обильное газовыделение	Избыток щелочи Недостаток солей олова	Нейтрализовать избыток щелочи добавлением уксусной кислоты Повысить концентрацию $Na_2Sn(OH)_6$ в электролите путем электрохимического растворения олова или другим способом

тисто-желтый цвет. После этого их выгружают из ванны, завешивают другие аноды и пассивируют их. Когда все аноды запассивированы, их завешивают в ванну и устанавливают нормальный анодный режим (1—2 А/дм²). За 1 А·ч в раствор переходит с анодов 0,7—0,8 г Sn.

Во избежание денассивации анодов необходимо следить, чтобы напряжение на ванне было не менее 3,5—4 В.

Корректирование щелочных электролитов сводится к добавлению щелочи и Sn по данным анализа и изредка перегидроля или 10 %-ной H_2O_2. Систематически нужно доливать воду в ванну до нужного объема.

Основные неполадки, которые встречаются при эксплуатации электролитов щелочного лужения, и способы их устранения приведены в табл. 4

Борфтористоводородные электролиты. Эти электролиты содержат оловянную соль борфтористоводородной кислоты, свободную HBF_4, H_3BO_3 или несколько органических ПАВ, без которых нельзя получить осадки олова хорошего качества (табл. 5).

Борфтористоводородные электролиты используются при температуре 20—40 °С. Они позволяют применять более высокие плотности тока, чем сернокислые электролиты. Максимально допустимая плотность тока при покрытии деталей в стационарных ваннах 10—12 А/дм².

Аноды во всех случаях должны быть из чистого Sn. Анодная плотность тока примерно равна катодной. Выходы по току на катоде и на аноде при плотностях тока 4—5 А/дм² составляют 95—96 %.

Для предупреждения окисления Sn^{2+} и накопления Sn^{4+} в электролит № 3 рекомендуется добавлять 3—5 мл/л гидразина.

При оловянировании движущейся стальной полосы или ленты верхние допустимые пределы плотностей тока на катоде могут быть увеличены в 1,5—2 раза. Для покрытия проволоки при скорости ее движения 155 м/мин

5. Состав борфтористоводородных электролитов оловянирования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита			
	1	2	3	4
$Sn(HBF_4)_2$	98—196	180—200	180—200	100
HBF_4 свб	40—200	45—60	45—60	50
H_3BO_3 свб	10—30	25—30	5—3	25
β-нафтол	0,5—1,0	—	—	1
Желатина	1—3	—	—	—
Клей столярный	—	0,5	—	6
Ингибитор И-1-А	—	—	1—3	—
t, °C	20—40	25	20—40	20—40
i_k, А/дм²	До 13	До 10	3—10	5,5—12,5

в электролите № 1, содержащем максимальное количество компонентов и около 0,5 г/л пирокатехина, катодная плотность тока может быть увеличена до 6 А/дм².

Борфторисводородные электролиты можно готовить растворением в борфтористоводородной кислоте $Sn(OH)_2$. Последний получают при взаимодействии NaOH с подкисленной HCl раствором $SnCl_2$, содержащим олово в таком количестве, которое соответствует его количеству в данном борфтористоводородном электролите. Полученный осадок $Sn(OH)_2$ отделяют от раствора NaCl, промывают и вводят в раствор HBF_4:

$$SnCl_2 + 2NaOH = Sn(OH)_2 + 2NaCl;$$

$$Sn(OH)_2 + 2HBF_4 = Sn(BF_4)_2 + 2H_2O.$$

Галогенидные электролиты. Из галогенидных электролитов представляют интерес растворы, содержащие одновременно хлор- и фтор-ионы. В таком растворе олово образует комплексы SnF_3^{2-} и SnF_2Cl^{2-}. Однако равновесный потенциал в системе Sn/Sn^{2+} резко возрастает в сторону отрицательных значений при увеличении концентрации фтор-иона и практически не зависит от концентрации хлор-иона.

В табл. 6 приведены составы рекомендуемых электролитов.

Электролит № 1 используется для оловянирования деталей простой конфигурации. По внешнему виду осадки, оно при повышенной температуре (50 °C) светло-серые; при 20 °C они темно-серые.

Электролит № 2 рекомендуют применять в отсутствие избытка HCl (pH 6) при плотности тока 1,0 А/дм² и температуре 20 °C для нанесения относительно толстых покрытий (до 30 мкм). При повышенной кислотности (pH 2,5) его целесообразно использовать для получения осадков Sn средней толщины (5—10 мкм); при перемешивании электролита плотность тока можно увеличить до 5,0 А/дм².

Электролиты № 3 и 4 рекомендуются для покрытия непрерывно движущейся полосы или ленты слоем Sn небольшой толщины (0,5—1,5 мкм). Выход Sn по току в электролите № 4 составляет 83—90 %.

При приготовлении хлорид-фторидного электролита NaF сначала растворяют при 50—60 °C в воде, затем в раствор вводят при перемешивании $SnCl_2$. Во избежание гидролиза $SnCl_2$ раствора NaF предварительно подкисляют HCl. После фильтрования к раствору добавляют HCl (до достижения требуемого pH) и остальные компоненты.

Пирофосфатные электролиты. В растворах пирофосфорнокислых солей натрия и калия Sn образует комплексные соединения Sn^{2+} и Sn^{4+}. Для гальванистегии пригодны растворы, содержащие пирофосфа олова только в виде двухвалентных комплексных ионов.

В пирофосфатном электролите (pH 8,5), не содержащем органических добавок и ионов хлора, выделение на катоде компактных осадков Sn до определенной небольшой плотности тока происходит без заметной поляризации. При плотности тока 0,2—1 А/дм² (в зависимости от концентрации Sn^{2+}) наблюдается скачок потенциала, после чего катодная поляризация практически не увеличивается с повышением плотности тока, качество осадка резко ухудшается.

Осадки Sn хорошего качества в более широком интервале допустимых плотностей тока получены из пирофосфатных растворов, содержащих добавки декстрина, желатины, β-нафтола, олеиновокислого натрия, винокислых солей натрия и калия и др.

Для предотвращения окисления Sn^{2+} в пирофосфатный электролит вводят специальные добавки — стабилизаторы. Исследования показали, что наилучшими стабилизирующими свойствами обладают добавки (г/л): пирогаллола (3), гидрохинона (8), солянокислого гидразина (8), пирокатехина (3), резорцина (5).

Пирофосфатные электролиты готовятся следующим образом. В подкисленной HCl в воде растворяют 61 г/л $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и к раствору добавляют 60 г/л $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$, необходимого для образования осадка $Sn_2P_2O_7$. Этот осадок затем фильтруют, промывают и растворяют в составляющем количестве $Na_4P_2O_7$ таким образом, чтобы в растворе был избыток его, соответствующий содержанию в электролите примерно 360—400 г/л $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$.

6. Состав хлорид-фторидных электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита			
	1	2	3	4
$SnCl_2$	30—50	40—60	75	56
NaF	30—70	40—60	57,5	38
NH_4F	—	—	27,5	—
NaCl	—	20—40	25,5	—
HCl	2—4	0—30	12,5	3—4
Фенол	—	—	—	4,7
Желатина	—	—	—	1
ОП-10 или ОС-20	1—2	—	—	—
Дисульфонафталиновая кислота	—	0,5—5	—	—
Роданистый аммоний	—	—	1,0	—
	—	—	0,25	—
pH	—	6—2,5	—	—
t, °C	18—25	20—35	30—45	50—60
i_k, А/дм²	0,5—1,0	0,5—3	До 50	25—30

ОЛОВЯНИРОВАНИЕ БЕЗ ВНЕШНЕГО ТОКА

Для химического оловянирования используют растворы, содержащие $SnCl_2$, HCl, H_2SO_4 и HBF_4, тиокарбамид, смачивающие вещества, фосфорные соединения и продукты реакции H_3PO_4 с углеводами (например, сахароза, мониоза, глюкоза). Осаждение Sn происходит при температуре не ниже 50 °C.

В табл. 7 приведены примерные составы растворов для химического оловянирования и режим работы.

Растворы № 1—3 применяются для оловянирования деталей из меди и ее сплавов методом погружения; растворы № 4 и 5 рекомендуются для покрытия оловом деталей из стали и других металлов с применением контакта из цинка; раствор № 6 — для покрытия алюминия. При покрытии мелких деталей во вращающихся барабанах (например, в растворе № 4) продолжительность процесса составляет до 2—4 ч.

Для оловянирования алюминиевых деталей применяют щелочной раствор, содержащий 45—70 г/л станната натрия или калия при 50—75 °C, в котором их обрабатывают (погружением) в течение 3—4 мин. Перед оловянированием детали обезжиривают в щелочном растворе, рекомендуемом для алюминия и его сплавов, промывают холодной водой, погружают в 20 %-ный раствор HNO_3 на 20—30 с и вновь промывают холодной водой.

7. Составы растворов (г/л) для химического оловянирования и режимы осаждения

Компоненты раствора и режим	№ электролита					
	1	2	3	4	5	6
$SnCl_2$	4	8—20	5,5	20	5—4	—
Тиокарбамид	—	80—90	50	—	—	30
$Na_2Sn(OH)_6$	50	—	—	—	—	20
NaCN	5,0	—	—	—	—	—
NaOH	—	6,5—7,5	—	—	—	—
HCl	—	70—80	—	—	—	—
Сегнетова соль	—	—	—	10	До насыщения	—
Винная кислота	—	—	35	—	—	—
t, °C	25	50—100	60—70	80	85—100	50—60
τ, мин	1—2	5	15—30	—	5—10	2—3

ОПЛАВЛЕНИЕ, ПАССИВИРОВАНИЕ, ДЕКОРАТИВНАЯ ОТДЕЛКА ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ

Оловянные покрытия толщиной около 1 мкм, полученные из щелочных электролитов, подвергают оплавлению для уменьшения пористости, придания поверхности декоративного вида, а также для облегчения пайки после длительного их хранения. Оплавление мелких деталей производится в горячем масле (например, в касторовом), температура кипения которого достаточно высокая (240—260 °C), или в глицерине. Для оплавления жести, ленты и проволоки производят их нагревание токами высокой частоты, т. е. пользуются индукционным методом. Перед оплавлением детали погружают на 1—2 с в 5—6 %-ный раствор флюса (3 мас. доли $ZnCl_2$ и 1 мас. доля NH_4Cl), а затем просушивают нагреванием в течение нескольких секунд при 400—600 °C.

Для пассивирования оловянных покрытий применяют химическую или электрохимическую обработку в растворах хромовой кислоты или ее соли. Так, для химического пассивирования с целью защиты от коррозии предложены растворы следующего состава (г/л):

1. CrO_3 10
H_3PO_4 50
Режим обработки: t = 85 °C; τ = 10÷20 мин.

2. $Na_2Cr_2O_7$ . . . . . 80—100
Режим обработки: t = 80÷90 °C; τ = 10÷20 мин.

Для электрохимического пассивирования рекомендуют следующий раствор (г/л).

CrO_3 или $Na_2Cr_2O_7$ 30
Режим обработки: t = 75÷80 °C; pH 4,0—6,5; i_K = 3÷5 А/дм².

Для химического пассивирования покрытий оловом консервной жести предложен раствор следующего состава (г/л):

$Na_2Cr_2O_7$ 3
NaOH 10
эмульгатор ОП-7 0,5
Режим обработки: t = 90 °C; τ = 15÷20 с. Толщина образующейся пассивной пленки не более 4—5·10⁻³ мкм

Более толстые (до 0,3 мкм) пленки получаются при электролитическом пассивировании на аноде в электролите, содержащем (%):

NaOH 0,5
Режим обработки: t = 20 °C; i_a = 2÷4 А/дм²

Переход Sn в пищевую среду после химического и электрохимического пассивирования уменьшается при длительном хранении мясных консервов в 2—3 раза, некоторых овощных консервов в 5—6 раз, а молочных продуктов — в 10 раз

Декоративная отделка оловянного покрытия — получение кристаллического узора на его поверхности — заключается в том, что на подготовленную обычным способом поверхность металлической основы электролитически наносится слой Sn толщиной 2—3 мкм из какого-либо электролита, дающего плотные мелкокристаллические осадки. Оловянированная деталь подвергается термической обработке в печах муфельного или шахтного типа при 250—300 °C до оплавления покрытия. Затем поверхность покрытия активируется в 5 %-ном растворе H_2SO_4 в течение 2—3 с, и деталь переносят в ванну с сернокислым электролитом оловянирования, содержащим в качестве ПАВ 1,0—1,5 г/л клея и 3—4 г/л фенола для проявления кристаллического узора. В этой ванне деталь подвергается катодной обработке при температуре 20 °C и плотности тока на катоде 0,2—0,4 А/дм² в течение 10—20 мин. После появления на поверхности узора деталь тщательно промывают в проточной воде и погружают в раствор следующего состава (г/л):

$Na_2B_4O_7$ . . . . . 125—150
$CuSO_4$ . . . . . 8—15
Режим обработки: t = 35÷40 °C; i_B = 0,1÷0,2 А/дм²; τ = 1,5÷2 мин. до появления равномерного бледно-розового осадка меди и при i_K = 0,005÷0,01 А/дм² в последующее время до получения пленки требуемого цвета.

УДАЛЕНИЕ ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ

Один из эффективных щелочных растворов, получивших наиболее широкое применение для снятия Sn со стали, имеет следующий состав (г/л):

NaOH 120
нитроароматическое соединение . . . 30
Режим обработки: t = 80 °C.

Из нитроароматических соединений рекомендуют нитробензойную кислоту и ее соли, в присутствии которых растворение Sn в щелочи значительно ускоряется.

Кислый раствор для удаления олова с меди и латуни имеет следующий состав (г/л):

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . . . . . 75—100
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . . . . . 135—160
ледяная уксусная кислота 175
Режим обработки: t = 20÷35 °C

Окислителями в этом растворе служат ионы Fe^{3+}, Cu^{2+}. Так как при растворении олова эти ионы восстанавливаются до ионов низшей валентности, то для их окисления в раствор периодически добавляют H_2O_2 или персульфат калия.

Для электрохимического снятия олова на аноде с поверхности стали, меди и латуни применяется щелочной раствор следующего состава (г/л):

NaOH 120
Режим обработки: t = 20÷80 °C; напряжение 6 В.

Олово хорошо растворяется в щелочном растворе, содержащем 0,5 н. $NaNO_3$, при создании гальванической пары с угольным электродом, более положительным относительно олова. Этот способ рекомендуют также для приготовления щелочного электролита без применения диафрагмы.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ СВИНЦЕВАНИЯ

Свинец — голубовато белый тяжелый металл, очень мягкий.

Это химически стойкий металл; разбавленная HCl и H_2SO_4 почти не действуют на Pb вследствие малой растворимости соответствующих свинцовых солей. Легко растворяется Pb в HNO_3. Органические кислоты, особенно уксусная, также растворяют Pb в присутствии кислорода воздуха. Свинец растворяется также и в щелочах, образуя плумбиты. Основные физико-химические свойства свинца следующие: плотность 11,34 г/см³; температура плавления 327 °C; микротвердость 4—7; атомная масса свинца 207,19; электрохимический эквивалент 3,865 г/(А·ч).

Стандартный потенциал свинца —0,126 В; следовательно, в электрохимической паре с Fe он является катодом и поэтому не может служить надежным защитным покрытием. Когда пористость практически отсутствует, химическая устойчивость конструкционных металлов может быть достигнута лишь при осаждении свинцового покрытия значительной толщины. Необходимость получения толстых слоев свинцового покрытия вызывается также низкой твердостью и слабой механической прочностью свинца. Свинцеванию подвергаются детали из черных и цветных металлов с целью за-

8. Состав электролитов (в г) для свинцевания и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
$Pb(BF_4)_2$ в пересчете на металл	120	240	—	—	—	—	—
HBF_4	30	60	—	—	—	—	—
H_3BO_3	13,3	26,6	5—6	—	—	—	—
Столярный клей	0,2	0,2	0,5—1	0,5—	—	—	—
$PbSiF_6$	—	—	80—150	—	—	—	—
H_2SiF_6 (свободная)	—	—	20—30	—	—	—	—
Сернокислая соль парафетолуидиновой кислоты	—	—	—	140—200	—	—	—
Фенолсульфоновая кислота	—	—	—	20—40	—	—	—
NaOH	—	—	—	—	180—200	00	140—180
Плюмбит натрия (в пересчете на металлический свинец)	—	—	—	—	25—40	—	—
Полиэтиленимины	—	—	—	—	0,5—1	—	—
Уксуснокислый свинец	—	—	—	—	—	75	—
Pb в пересчете на металл	—	—	—	—	—	50	80—100
Сернокислая соль	—	—	—	—	—	—	10—30
Глицерин	—	—	—	—	—	6	—
Канифоль	—	—	—	—	—	—	0,3—1,0
Sn в виде станната	—	—	—	—	—	—	—
pH	1,0	1,0	—	—	—	—	—
$i_{ск}$, А/дм²	0,5—5	0,5—7	1,5	0,5—1	0,5—8	До 1,5	0,5—2,0
t, °С	18—40	18—40	15—25	18—60	15—40	60—70	20—60

щиты оборудования от воздействия кислот и газов, а также для защиты от действия рентгеновских лучей.

Освинцованное железо характеризуется хорошей деформируемостью, допускает глубокую штамповку без отслаивания покрытия. При этом свинец играет роль смазки и этим облегчает штампуемость.

В гальванотехнике свинцовые покрытия применяют для защиты подвесных приспособлений от растворения при таких анодных процессах, как электрополирование в растворах H_2SO_4, $H_2Cr_2O_7$ и H_3PO_4. Весьма эффективно использование свинцевания для покрытия тонких проволок и различных конструкций, служащих дополнительными анодами при хромировании пресс-форм, волочильных фильер и т. д.

Толщина свинцовых покрытий колеблется в пределах 50—2000 мкм в зависимости от назначения покрытия.

Для свинцевания в основном используют кислые электролиты. Наиболее широко применяют борфтористоводородные, фенолсульфоновые и кремнефтористоводородные электролиты. В этих электролитах свинец находится в форме Pb^{2+}. Известны плюмбатные электролиты, где свинец находится в форме аниона PbO_2^{2-}; однако практического применения эти электролиты не получили.

Наиболее употребительные составы электролитов и режимы свинцевания приведены в табл. 8.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ СВИНЦЕВАНИЯ

Кислые электролиты. К числу кислых электролитов свинцевания относятся борфтористоводородные, кремнефтористоводородные, бензолсульфоновые и уксуснокислые. Выделение металла на катоде из этих растворов в отсутствие ПАВ протекает при незначительной катодной поляризации; при этом образуются крупнокристаллические осадки. Плотные компактные осадки свинца получают из растворов, содержащих 0,3—1,0 г/л клея, желатины и других органических веществ, оказывающих небольшое ингибирующее действие на катодный процесс.

Для приготовления борфтористоводородного свинца необходимо на 80 г/л 100 %-ной HF кислоты взять 62 г/л H_3BO_3. При пользовании технической плавиковой кислотой, концентрация которой обычно не бывает выше 40 %, следует количество HF соответственно увеличить до 200 г/л. При взаимодействии слабых HF и H_3BO_3 получается сильная HBF_4 по реакции

$$4HF + H_3BO_3 = HBF_4 + 3H_2O.$$

Фторбратные электролиты должны содержать в некотором избытке свободную HBF_4 и H_3BO_3. Избыток свободной HBF_4 препятствует гидролизу свинцовых солей, увеличивает электропроводимость электролита и концентрационную поляризацию, что позволяет повышать плотность тока и благоприятно сказывается на структуре осадка.

Кроме того, для большей устойчивости HBF_4 в электролит вводят определенный избыток H_3BO_3 по сравнению с тем, который требуется при взаимодействии с фтористоводородной кислотой для образования HBF_4.

Получение $Pb(BF_4)_2$ осуществляют следующим образом. В приготовленную при смешении H_3BO_3 и HF борфтористоводородную кислоту вводят Pb в виде основной углекислой соли, которая в свежеосажденном состоянии легко растворяется.

Растворение идет по реакции

$$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 6HBF_4 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 3Pb(BF_4)_2 + 2CO_2 + 4H_2O.$$

Вместо основной углекислой соли можно применять PbO (свинцовый глет). Однако целесообразно для быстроты растворения глет перевести в азотнокислую соль действием HNO_3 и затем сразу раствором осадить из нее $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Растворение свинцовых соединений в HBF_4 осуществляют непосредственно в рабочей ванне, где производится и приготовление HBF_4.

После приготовления основных компонентов ванну доливают водой до рабочего уровня и в электролит вводят столярный клей, который предварительно замачивают водой для набухания.

Борфтористоводородные электролиты характеризуются сравнительно низкой рассеивающей способностью и склонны к дендритообразованию на участках, где наблюдается повышенная плотность тока. Во избежание этого явления на деталях, имеющих острые кромки, углы, рекомендуется применять пониженную плотность тока. При больших толщинах покрытия (более 100 мкм) для повышения его прочности сцепления с основой необходимо поверхность покрываемых деталей предварительно подвергать упрочняющей обработке.

Борфтористоводородные электролиты отличаются высокой стабильностью, в них получаются мелкокристаллические, хорошо сцепленные с основой осадки непосредственно на стали.

Режим электролиза, в частности, плотность тока, выбирают в зависимости от необходимой толщины покрытия. Для получения тонких слоев покрытий (~25 мкм) рекомендуется применять более разбавленный электролит.

Для нанесения толстых слоев покрытий (в барабанах и на подвесках) выбирают концентрированный электролит и поддерживают более высокую плотность тока и температуру в пределах 25—40 °С; если необходимо, электролит охлаждают. Плотность тока в электролите № 1 (см. табл. 8) для тонких слоев поддерживают в пределах 0,5—5,0 А/дм²; в электролите № 2 для толстых слоев — 0,5—7 А/дм². Выход металла по току как на аноде, так и на катоде близок к 100 %. Несмотря на повышенную кислотность электролитов, выход металла по току в рабочем интервале плотностей тока составляет 100 %, что объясняется высоким перенапряжением водорода на свинце и сравнительно малой катодной поляризацией при выделении свинца.

Соотношение анодной и катодной поверхностей составляет от 0,8 : 1 до 1 : 1, i_a = 1—3 А/дм². Аноды изготовляются из чистого свинца.

Кремнефтористоводородный электролит. Кремнефтористоводородный электролит свинцевания по своим эксплуатационным качествам не имеет

особых преимуществ перед борфтористоводородным, но он более дешевый (электролит № 3 в табл. 8). Основной компонент электролита — H_2SiF_6. Она получается при взаимодействии кварцевого песка и разбавленной HF.

В приготовленную H_2SiF_6 загружают олово или же жжеславенный $PbCO_3$, который растворяется по реакции

$$Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3 + H_2SiF_6 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 3PbSiF_6 + 2CO_2 + 4H_2O.$$

Получение $PbSiF_6$ производится обычно в рабочей ванне.

После добавления свободной H_2SiF_6 и H_3BO_3 ванну доливают водой до рабочего уровня, затем в нее вводят столярный клей.

Фенолсульфоновый электролит. Основным компонентом этого электролита является фенолсульфоновый свинец. Фенолсульфоновую кислоту получают в результате сульфирования фенола по реакции

$$C_6H_5OH + H_2SO_4 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows C_6H_4SO_3H + H_2O.$$

Фенолсульфоновая кислота, реагируя с соединениями свинца, образует соответствующую соль

$$2C_6H_5SO_3H + PbCO_3 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows Pb(C_6H_5SO_3)_2 + H_2O + CO_2.$$

Особенно стью приготовления фенолсульфоновой кислоты является соблюдение условий сульфирования, выражающихся в следующем: в чугунный или эмалированный сульфатор загружают фенол. Затем при непрерывном перемешивании температуру поднимают до 100—110 °С и смесь выдерживают в течение 24 ч.

Преимуществом фенолсульфонового электролита является возможность получения из него более светлых осадков свинца, которые имеют значительно лучшую адгезию покрытия к основному металлу.

В фенолсульфоновом электролите верхний предел допустимой плотности тока несколько ниже, чем в борфтористоводородном.

Щелочные электролиты. Щелочные электролиты отличаются своей простотой, доступностью исходных продуктов и менее трудоемким процессом приготовления.

В этих растворах свинец находится в виде комплексной соли — плюмбита $Na_2Pb(OH)_4$ и $K_2Pb(OH)_4$, которые диссоциируют с образованием комплексного аниона $Pb(OH)_4^{2-}$.

Щелочной электролит можно приготовить двумя способами: химическим растворением свежеосажденной $Pb(OH)_2$ в избытке до 80 °С растворе KOH или NaOH и анодным растворением металлического Pb в щелочном растворе с инертной диафрагмой.

Раствор соды $Na_2Pb(OH)_4$ [или $K_2Pb(OH)_4$] в щелочном растворе несмыкающегося, и при охлаждении раствора плюмбит выпадает в осадок. Поэтому анодное растворение необходимо производить при подогреве электролита до 60 °С.

При растворении чистых растворов, не содержащих специальных добавок, на катоде образуются, как правило, дендриты свинца, быстро прорастающие в толщу электролита. Подогрев уменьшает возможность дендритообразования при толщине покрытия до 15 мкм. Введение в электролит добавок Sn^{4+} (0,3—1,0 г/л) и Hg^{2+} (1—2 г/л) еще более задерживает рост дендритов. Станнатная соль препятствует пассивации анодов, в результате чего получается более стабильный состав электролита в процессе работы.

Наибольший эффект достигается введением глицерина в количестве до 50 г/л, что способствует повышению растворимости свинца вследствие перехода его в глицераты.

Поэтому представляется возможность осаждения покрытия толщиной до 1200 мкм при плотности тока 0,5 А/дм² без перемешивания. Перемешивание позволяет применять плотность тока 2—3 А/дм² и получать осадки толщиной до 400—500 мкм.

В качестве неизбежной примеси в щелочном электролите присутствуют карбонаты. Если концентрация карбонатов превышает 0,5 н., то в отсутствие глицерина и станнатной соли заметно тормозится растворение свинцовых анодов вследствие их пассивирования.

В электролитах с добавкой глицерина или станнатной соли концентрация компонентов может достигать 1,5—2,0 н. Для удаления карбонатов раствор охлаждают до —5 °С или обрабатывают гидроокисью кальция или бария.

Аноды изготовляют из свинца марки С-0 или С-1. Анодная плотность тока приблизительно равна катодной.

Щелочной электролит с станнатной солью (электролит № 6 в табл. 8) содержит станнат в виде комплексного аниона состава $[Pb(C_4H_2O_6)]^{2-}$. Такая соль может быть получена взаимодействием $PbCl_2$ или $Pb(CH_3COO)_2$ с раствором станнатной соли в щелочи:

$$PbCl_2 + KNa[C_4H_4O_6] + 2NaOH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows KNa[Pb(C_4H_2O_6)] + 2NaCl + 2H_2O.$$

Если в щелочной раствор станнатной соли ввести уксуснокислый свинец, то образуется уксуснокислый натрий (вместо NaCl), и раствор приобретает буферные свойства.

Электролит готовят путем введения хлорида или ацетата свинца в раствор, содержащий требуемое количество щелочи и станнатной соли. После полного растворения соли свинца к электролиту добавляют тонко измельченную канифоль и кипятят в течение 20—30 мин. Затем раствор фильтруют через стеклотканьи и разбавляют водой до нужного объема. Станнатная соль может быть заменена эквивалентным количеством виннокислого натрия или калия.

Существенным недостатком щелочного электролита является отсутствие хорошего сцепления покрытия со сталью. Для получения прочного сцепления необходимо давать подслой Cu или Ni толщиной 0,2—0,5 мкм.

УДАЛЕНИЕ СВИНЦОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Удаление некачественных свинцовых покрытий можно производить химическим или электрохимическим способом. Для удаления покрытия с поверхности стали, меди и ее сплавов рекомендуют погружать детали в раствор следующего состава.

ледяная уксусная кислота	21 об. доли, %
H_2O_2	30 об. доли, %

Скорость растворения свинца в этом растворе составляет 200—300 мкм/ч.

9. Неполадки при свинцевании

Неполадки	Причина неполадок
Крупнокристаллический осадок по всей поверхности	Недостаток клея; высокая температура; повышенное содержание свободной кислоты
Образование шлама и фтористого свинца	Недостаточное количество борной кислоты при составлении электролита
Плохое сцепление покрытия с основой	Наводороживание деталей в процессе травления и обезжиривания. Недостаточная очистка поверхности металла
Неравномерность осадка на отдельных участках поверхности детали	Результат плохой рассеивающей способности электролита
Пористость на краях деталей; значительное газовыделение на катоде во время работы	Высокая катодная плотность тока. Избыток свободной кислоты

Наиболее простой электрохимический способ заключается в анодном растворении свинца в 10%-ном растворе щелочи при температуре 60—70 °С и анодной плотности тока 1—3 А/дм². В этот раствор рекомендуется добавлять глицерин или станнатную соль, назначение которых указано выше при рассмотрении катодного осаждения свинца.

Основные неполадки, наблюдаемые при свинцевании, приведены в табл. 9.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Sn—Pb

Для получения свинцово-оловянных покрытий разработаны фторборатные, сульфаматные, фенолсульфоновые и пирофосфатные электролиты. Производственное применение тока нашли борфтористоводородные и фенолсульфоновые электролиты.

Самыми распространенными электролитами для электроосаждения сплава с различным содержанием Sn являются борфтористоводородные с добавкой клея, желатины и пептона. Для электроосаждения сплавов с содержанием олова 30—60 % рекомен-

дуется электролит следующего состава (г/л):

Pb (в пересчете на металл)	40—50
Sn (в пересчете на металл)	40—50
HBF_4	40—75
H_3BO_3	25—35
клей	3—5

Режим осаждения: $t = 18 \div 25$ °С; $i_k = 0{,}8 \div 1{,}0$ А/дм²; $i_a = 1{,}0$ А/дм².

Наличие в электролитах H_3BO_3 препятствует гидролизу солей $Pb(BF_4)_2$ и $Sn(BF_4)_2$, который вызывает потери ионов металлов, загрязняет электролит взвешенными частицами и способствует уносу из электролита органических добавок. Состав осаждаемых покрытий находится в тесной зависимости от количества Sn, Pb и количества клея в электролите (табл. 10). Приведенные данные получены при катодной плотности тока 3,0 А/дм² и перемешивании электролита. Температура раствора 20 °С. Соотношение $S_{Sn} : S_{Pb} = 2 : 1$. Толщина покрытий составляла 8—10 мкм. Повышение плотности тока увеличивает содержание Sn в катодном осадке. При постоянном отношении концентрации ионов свинца и олова в случае увеличения суммарной концентрации обоих металлов в электролите содержание Sn в осадке снижается.

В последнее время более распространенными являются электролиты с добавкой пептона. Эти электролиты разработаны в основном для электроосаждения покрытия ПОС-60. В производстве применяется электролит следующего состава (г/л):

Sn (в пересчете на металл)	52
Pb (в пересчете на металл)	30
HBF_4	120
H_3BO_3	25
пептон	5

Более ранние рецептуры содержат резорцин, и электролит имеет следующий состав (г/л):

$Sn(BF_4)_2$	20—150
$Pb(BF_4)_2$	10—110
H_3BO_3	4—30
HBF_4	95—460
пептон	3,5—4,0
резорцин или гидрохинон	1,0

10. Зависимость содержания компонентов в сплаве от состава электролитов

Содержание в покрытии, %		Состав электролита, г/л				
Sn	Pb	Sn	Pb	HBF_4 своб	H_3BO_3	Клей
5	95	5	90	40	25	0,5
7	93	7	90	40	25	0,5
10	90	10	90	40	25	0,5
15	85	15	80	40	25	1,0
25	75	25	65	40	25	1,5
40	60	40	44	40	25	3,0
50	50	50	35	40	25	4,0
60	40	60	25	40	25	5,0

Глава 12. ПОКРЫТИЯ БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ СЕРЕБРЕНИЯ

Серебро — мягкий и сравнительно легко истирающийся металл снежно-белого цвета. Из всех металлов он обладает наилучшей тепло- и электропроводимостью, полируемостью и отражательной способностью.

Осаждение серебра осуществляется исключительно из комплексных электролитов. Наиболее распространены цианистые, осаждение из которых сопровождается значительной катодной поляризацией. Электроосаждение из других неводных электролитов интенсифицирует процесс, однако качество покрытий получается ниже, чем из цианистых электролитов.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ СЕРЕБРЕНИЯ

Цианистые электролиты серебрения. Основными компонентами этих электролитов являются комплексная соль $KAg(CN)_2$ и свободный KCN. В растворе комплексная соль серебра диссоциирована главным образом на комплексные анионы $Ag(CN)_2^-$ и $Ag(CN)_3^{2-}$. Образование этих прочных комплексных анионов резко сдвигает равновесный потенциал серебра в область отрицательных значений.

Так как диссоциация комплексных цианистых анионов по уравнению $Ag(CN)_2^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$ незначительна и выражается константой нестойкости $K_н = 8 \cdot 10^{-22}$, концентрация простых катионов в растворе исчезающе мала. Вследствие этого электрохимическое выделение серебра при переходе в результате непосредственного разряда адсорбированных поверхностью катода комплексных анионов $Ag(CN)^-$. При повышенных плотностях тока происходит также разряд ионов $Ag(CN)_3^{2-}$.

На рис. 1 показана кривая осаждения серебра из цианистых электролитов различных составов. В зоне потенциалов, положительнее —0,45 В (зона *I*), разряд ионов серебра происходит с затруднением, но равномерно по поверхности катода с получением гладких полублестящих осадков мелкозернистой структуры. При более отрицательных потенциалах (зона *II*) связь анионов CN^- с поверхностью серебра из-за изменения электростатических сил уменьшается, и становится возможной адсорбция случайных примесей, присутствующих в растворе. Вследствие этого осадок растет неравномерно. При потенциалах, отрицательнее —0,7 В (зона *III*), качество осадков резко ухудшается из-за появления рыхлых шишкообразных наростов. Покрытия пригодны к применению после обработки щетками. А после достижения предельного тока диффузии разряжающихся ионов выделяется только губчатый осадок.

Катодный выход по току в электролитах без ионов NO_3^- с ростом ат 96—99 %, в присутствии их понижается до 60—90 % вследствие восстановления NO_3^- до NH_3 и гидроксиламина.

Повышение температуры и перемешивание электролита снижают катодную поляризацию. В связи с этим допустимая плотность тока и, следовательно, скорость процесса могут быть соответственно увеличены.

Плотность тока зависит от в зависимости от состава электролита и режима электролиза. Чем выше концентрация серебра и карбонатов в электролите и чем ниже концентрация свободных цианидов, чем выше температура и интенсивнее перемешивание, тем большей может быть выбрана катодная плотность тока.

Электролиты № 1, 2 (табл. 1) применяют для предварительного серебрения с целью увеличения прочности сцепления с основным металлом.

Для приготовления электролита № 1—3 отдельно растворяют в обессоленной воде расчетные количества

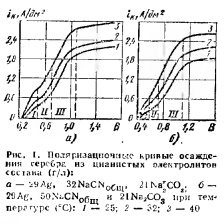


Рис. 1. Поляризационные кривые осаждения серебра из цианистых электролитов состава (г/л):
а — 20 Ag, 32 $NaCN_{общ}$, 21 Na_2CO_3; *б* — 20 Ag, 50 $NaCN_{общ}$ и 21 Na_2CO_3 при температуре (°C): *1* — 25; *2* — 52; *3* — 40

$AgNO_3$ (в затемненном помещении) и цианистого калия. Затем при перемешивании в последний вводят раствор $AgNO_3$. В большинстве случаев K_2CO_3 в электролит не вводят.

При приготовлении электролита № 4 (для блестящего серебрения) проводят химическую очистку раствора KCN. Для этого в него добавляют 1—2 мл/л 30 %-ной H_2O_2 и через 12 ч вводят 1—2 г/л активного угля. Не позднее чем через 2 ч раствор фильтруют и при перемешивании вводят в него раствор $AgNO_3$, приготовленный, как указано ранее.

Селен растворяют отдельно в растворе, содержащем 160—260 г KCN в расчете на 79 г, и прибавляют к электролиту.

Диспергатор НФ сначала упаривают, а затем сухой остаток просушивают в течение 30 мин при температуре, не превышающей 90 °C. Навеску высушенного диспергатора НФ размельчают, растворяют в горячей воде и вводят в электролит.

Этамон ДС добавляют в виде 50 %-ного водного раствора.

В качестве анодов в электролитах основного серебрения применяют чистое серебро (99,95—99,98 %). Для предотвращения загрязнения электролита шламом их помещают в чехлы из бельтинга или хлориновой ткани. При длительных перерывах в работе аноды из ванны извлекают, очищают от шлама и хранят в сухом состоянии. Для предварительного серебрения используют аноды из Ni или графитовые, помещенные в керамическую диафрагму.

1. Составы электролитов серебрения (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита					
	1	2	3	4	5	6
$AgNO_3$ (в пересчете на металл)	1—3	0,5—1,5	20—30	30—40	—	25—30
KCN (свободный)	70—90	70—90	20—40	140—160	—	—
$KAg(CN)_2$ (в пересчете на серебро)	—	—	—	—	40—50	—
KCNS	—	—	—	—	200—250	120—150
K_2CO_3	20—30	—	20—30	—	20—40	25—30
Селен металлический	—	—	—	0,13—0,045	—	—
Диспергатор НФБ (в пересчете на сухое вещество)	—	—	—	0,08—0,125	—	—
Этамон ДС	—	—	—	6,4	—	—
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (свободный)	—	—	—	—	—	50—80
pH	—	—	—	—	9—10	—
t, °C	18—30	18—30	18—30	18—30	18—30	18—30
$i_{ан}$, А/дм²	~2,0	8—12	0,3—1,5	1—1,5	1—2	0,3—0,5
$S_a : S_к$	1 : 1—2 : 1	1 : 1—2 : 1	1 : 1—2 : 1	1 : 1—2 : 1	1 : 1—2 : 1	1 : 1—2 : 1
CH_1, мкм/мин	Продолжительность обработки 1—3 мин	Продолжительность обработки 20—40 с	0,15—0,75	0,5—0,75	0,5—1,0	0,15—0,25

позднее чем через 2 ч раствор фильтруют и при перемешивании вводят в него раствор $AgNO_3$, приготовленный, как указано ранее.

Селен растворяют отдельно в растворе, содержащем 160—260 г KCN в расчете на 79 г, и прибавляют к электролиту.

Диспергатор НФ сначала упаривают, а затем сухой остаток просушивают в течение 30 мин при температуре, не превышающей 90 °C. Навеску высушенного диспергатора НФ размельчают, растворяют в горячей воде и вводят в электролит.

Этамон ДС добавляют в виде 50 %-ного водного раствора.

В качестве анодов в электролитах основного серебрения применяют чистое серебро (99,95—99,98 %). Для предотвращения загрязнения электролита шламом их помещают в чехлы из бельтинга или хлориновой ткани. При длительных перерывах в работе аноды из ванны извлекают, очищают от шлама и хранят в сухом состоянии. Для предварительного серебрения используют аноды из Ni или графитовые, помещенные в керамическую диафрагму.

Нецианистые электролиты серебрения. Из нецианистых (без свободного цианида) электролитов серебрения наибольшее промышленное распространение получили дицианоаргентатородистый и железистосинеродистородистый электролиты (соответственно № 5 и 6 в табл. 1). Они стабильны в работе и обеспечивают получение матовых покрытий с мелкокристаллической структурой при обработке деталей как на подвесках, так и насыпью. Наличие в их составе свободного роданида вместо цианида позволяет снизить их токсичность, а в дицианоаргентатородистом электролите значительно повысить рабочую плотность тока (с перемешиванием электролита — до 2 А/дм²).

Применение реверсирования тока с соотношением периодов (с) $\tau_н : \tau_а = 10 : 1$ улучшает качество покрытия, а присутствие в нем анионов NO_3^- улучшает качество электролита.

Получение качественных осадков обеспечивают и йодистые электролиты. Они не требуют частой корректировки и предварительного серебрения, являются безвредными, простыми по составу.

Для приготовления дицианоаргентатородистого электролита расчетное количество дицианоаргентата (в виде готовой соли) растворяют в обессоленной воде. Затем добавляют расчетное количество KCNS, растворенное в воде. Полученный раствор фильтруют, добавляют воду до заданного объема и раствором углекислого калия доводят pH до 9—10.

Для приготовления железистосинеродистородистого электролита к раствору, содержащему $AgNO_3$, прилили раствор $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (количества компонентов берут в соответствии с расчетом). После образования белого осадка железистосинеродистого серебра добавляют раствор K_2CO_3 и нагревают до кипения. При появлении коричневой окраски в раствор медленно при перемешивании добавляют 30 %-ную H_2O_2 из расчета 50—60 мл/л и кипятят в течение 1,0—1,5 ч. В процессе кипячения комплекс $[Fe(CN)_6]^{4-}$ разрушается с образованием комплекса серебра $Ag(CN)_2^-$ и $Fe(OH)_3$. Осадок последнего отфильтровывают на беззольном фильтре с красной полосой, промывают несколько раз горячей водой и проверяют на отсутствие серебра. Затем в фильтрат добавляют раствор KCNS, доводят объем до требуемого и приступают к эксплуатации полученного электролита.

Унос электролита деталями восполняется корректированием его концентрированным раствором.

СЕРЕБРЕНИЕ БЕЗ ВНЕШНЕГО ТОКА

Для получения покрытий контактным способом на деталях из меди и ее сплавов рекомендуется применять составы растворов, приведенные в табл. 2.

Раствор № 1 применяют для получения очень тонких (меньше 0,1 мкм) покрытий преимущественно на мелких деталях. Раствор № 2 позволяет получать осадки толщиной до 15—20 мкм со скоростью 5 мкм/ч. Обработку производят при контактировании покрываемых деталей с Al или Mg и соотношении поверхностей 6 : 1. При этом контактируемый металл помещают в раствор в чехле из бязи или капроновой ткани; контакт с ним осуществляют вне раствора, а с деталью — в растворе. Плотность загрузки деталей 3 дм²/л. Раствор используют до накопления 220—230 г/л $K_3Fe(CN)_6$. После этого из него регенерируют серебро.

Растворы серебрения обладают весьма незначительной стабильностью. Поэтому готовят обычно два растора: один (раствор А) содержит комплексную соль серебра, второй (раствор Б) —

2. Составы растворов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты растворов и режим	№ раствора	
	1	2
$AgNO_3$ (в пересчете на металл)	2—6	10—15
KCN (свободный)	5—25	—
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (свободный)	—	25—30
K_2CO_3	—	10—20
HCl (10 %-ный раствор)	—	До pH 6,5—7,5
t, °C	15—30	50—60
τ, мин	0,3—0,5	—

восстановитель (табл. 3). Смешивают их в установленных пропорциях непосредственно перед нанесением покрытия.

На процесс восстановления серебра отрицательное влияние оказывают различные примеси (хлориды, сернистые соединения, соли свинца, железа, висмута и др.), поэтому для приготовления растворов серебрения используют чистые реактивы и обессоленную воду.

Для химического серебрения чаще других применяют растворы, представленные в табл. 3.

Наибольшее промышленное распространение получил раствор № 1. Его применяют главным образом в производстве зеркал, а также для нанесения декоративных покрытий различного назначения на диэлектрики. Раствор позволяет получить покрытия при однократном нанесении толщиной 0,08—0,15 мкм (поливом или погружением). Остальные растворы применяют в гальванопластике для нанесения покрытий погружением (растворы № 2 и 3) и пневмораспылением (раствор № 4).

Для приготовления комплексной соли серебра (растворы № 1А и 2А) азотнокислое серебро растворяют в 0,5 л воды и постепенно добавляют к нему аммиак до растворения образующегося осадка и затем 100—200 мл раствора с рецептурным содержанием NaOH. Если при этом образуется бурый осадок Ag_2O, то его растворяют, прибавляя аммиак. Раствор доводят до объема 1 л и тщательно перемешивают.

Приготовление восстановителя, содержащего инвертный сахар, производят следующим образом. В 700—800 мл горячей воды растворяют сахар-рафинад, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора H_2SO_4 и кипятят в течение 10—20 мин. Полученный раствор доводят до объема 1 л и вводят в него 2—3 мл 5 %-ного спиртового раствора йода и снова кипятят до полного обесцвечивания раствора.

Растворы № 2Б, 3А и 3Б готовят путем растворения компонентов в небольшом объеме воды и доведения его до 1 л.

ПОКРЫТИЯ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА

Из сплавов серебра, получаемых электрохимическим осаждением, наибольшее практическое применение получили сплавы Ag—Sb и Ag—Pd. По сравнению с покрытиями серебром они имеют улучшенные механические и антикоррозионные свойства, но несколько худшие электрические характеристики.

3. Составы растворов химического серебрения (г/л)

Компоненты раствора	№ раствора							
	1		2		3		4	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
$AgNO_3$	—	—	10	—	—	—	6,8	—
NH_4OH (25 %-ный)	5,5 — 20 мл/л	—	До растворения осадка	—	—	—	14,6 мл/л	—
NaOH	4 — 5,8	—	—	—	—	—	3,8	—
H_2CO (37 %-ный)	—	—	—	—	—	—	—	0,9 мл/л
Сахар инвертный	—	100	—	—	—	—	—	—
$C_6H_8O_6 \cdot H_2O$	—	—	7	—	—	—	—	2,3
J (5 %-ный спиртовой раствор)	—	2—4 мл/л	—	—	—	—	—	—
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	—	—	—	10	—	—	—	—
$C_6H_4(OH)_2$	—	—	—	—	3,5	—	—	—
$H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	—	—	—	—	4	—	—	—
Соотношение объемов растворов А и Б	100 (при серебрении стекла поливом); 20 (при серебрении погружением)	1	1	1	1	1	1	1

4. Составы цианистых и железистосинеродистородистых электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролитов и режим	№ электролита					
	1	2	3	4	5	6
$AgNO_3$ или $Ag(CN)_2$ (в пересчете на металл)	35—42	35—42	20—40	30—40	30—35	6—7
$PdCl_2$ (в пересчете на металл)	—	—	—	—	~15	13—14
KCN (свободный)	50—70	—	—	135—160	50—75	—
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	50—60	50—60	60—70	—	—	—
K_2CO_3	20—30	20—30	26—30	—	20—60	—
$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$	4,0—5,5	4,0—5,5	5—8	1,5—3,0	—	—
KOH	5—10	—	—	—	—	—
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (свободный)	—	50—100	50—70	—	—	—
KCNS	—	120—150	90—110	—	—	130—180
Se	—	—	—	0,001—0,005	—	—
Диспергатор НФ (в пересчете на сухое вещество)	—	—	—	0,08—0,125	—	—
$K_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$	—	—	—	—	—	20—70
pH	—	—	8,0—8,5	—	—	—
t, °C	15—30	15—30	18—25	15—30	18—20	18—25
$i_к$, А/дм²	0,5—1,5	0,8—1,5	0,15—0,30	0,5—1,0	~1,0	0,3—0,5
СП, мкм/мин	0,7—1,0	0,7—1,0	0,10—0,3	0,25—0,50	~0,85	0,45—0,70

Указанные сплавы широко применяют для покрытия контактов с целью увеличения срока службы и стабильности работы их, а сплав Ag—Sb и для защитно-декоративной отделки изделий ювелирной промышленности.

Осаждение сплавов Ag—Sb, Ag—Pd наиболее часто производят из цианистых и железистосинеродистородистых электролитов. Составы их и режимы приведены в табл. 4.

Из электролита № 1 осаждают матовые покрытия на подвесках и насыпью. Электролит № 2 позволяет получать матовые покрытия на подвесках, а электролит № 3 — насыпью. Электролит № 4 предназначен для получения блестящих покрытий на подвесках.

Осаждение покрытий на подвесках следует производить при движении катодных штанг. Предельно допустимая концентрация K_2CO_3 в указанных электролитах 100 г/л. Аноды — серебряные (чистота 99,95—99,98 %), соотношение $S_а : S_к = 2 : 1$. Содержание серебра в сплавах 97,5—99,2 %. При увеличении плотности тока и концентрации $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$ количество сурьмы в покрытии возрастает.

Для приготовления электролитов № 1—3 готовят вначале растворы комплексных солей серебра, как при приготовлении соответствующих электролитов серебрения. Затем в отдельной емкости при нагревании последовательно растворяют рассчитанные количества сегнетовой соли, гидроокиси калия (для электролита № 1) и сурьмяноинвинокислого калия в приливают к раствору комплексной соли серебра. Полученный электролит доводят водой до нужного объема, тщательно перемешивают и подвергают химическому анализу.

Приготовление электролита № 4 производят аналогично электролиту (блестящего серебрения. Сурьмяноинвинокислый калий растворяют в отдельных порциях электролита и вводят его в рабочий электролит.

При эксплуатации электролитов концентрацию Sb в них поддерживают

периодическим добавлением концентрированного раствора сурьмяновинокислого калия и сегнетовой соли (рекомендуют 30 %-ный раствор первого и 20—30 %-ный раствор второго смешивать в отношении 1 : 10). Если необходимо ввести только сурьму, то соль ее растворяют в отдельных порциях электролита. Аналогично вводят и роданистый калий, но порцию электролита после его растворения рекомендуют прокипятить в течение 1—2 ч.

При прохождении 1 А·ч через каждый литр электролита расходуется примерно 0,015—0,025 г/л Sb и 0,3 г/л сегнетовой соли.

Для получения сплава серебро—палладий применяют электролиты № 5 и 6. Первый из них позволяет получать сплавы с 2—5 % палладия, второй — с ~10 %. С увеличением суммарной концентрации металлов в электролите содержание Pd в сплаве уменьшается. Увеличение концентрации палладия в электролите приводит к незначительному увеличению его массовой доли в сплаве. При увеличении концентрации цианистого или роданистого калия в электролите и плотности тока содержание Pd в осадке растет. Перемешивание раствора заметно уменьшает концентрацию Pd в осадке.

Приготовление цианистого электролита № 5 производят путем смешивания концентрированных растворов комплексной соли серебра (70—80 г/л в пересчете на металл) и $Pd(CN)_2$ (70—75 г/л $PdCl_2$ на 1 л раствора цианистого калия с концентрацией 170—180 г/л).

Во избежание разогрева раствора до температуры более 30—35 °С и выпадения PdO растворение $PdCl_2$ производят небольшими порциями при охлаждении и перемешивании раствора. Затем соответственно рецептуре добавляют растворы KCN и K_2CO_3.

Электролит № 6 готовят аналогично. При этом соли серебра и палладия отдельно растворяют в растворах KCNS. В полученную смесь их вводят растворы роданистого и пирофосфорнокислого калия до рецептурного содержания.

Анодами в обоих случаях служит серебро.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СЕРЕБРЕНИЯ

Покрытия серебром или сплавами на основе серебра наносят на детали из меди и медных сплавов (различные марки латуни, нейзильбер, мельхиор, томпак), коррозионно-стойких сталей, сплавов на никелевой основе и предварительно омедненных сталей.

Схема технологического процесса получения покрытий представлена на рис. 2.

Медный подслой применяют для деталей из стали, бронз различных марок и деталей из медных сплавов, имеющих паяные швы. Толщина подслоя 3—9 мкм.

Активацию поверхности перед серебрением в любых электролитах обычно осуществляют по ГОСТ 9.047—75 в растворе H_2SO_4 или HCl. Перед серебрением в цианистых электролитах применяют раствор KCN. В случае повышенных требований к прочности сцепления используют электрохимическую активацию при анодной плотности тока 3—5 А/дм² в 2—3 %-ном растворе KCN.

Для повышения прочности сцепления серебряного покрытия с основным металлом из коррозионно-стойких сталей и никелевых сплавов их обрабатывают в электролите следующего состава (г/л):

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ . . . 200—240
HCl (ρ = 1,19 г/см³) . . . 180—220 мл/л
Режим осаждения: τ = 3÷5 мин; $i_к$ = 4÷5 А/дм²; t = 18÷30 °С.

5. Составы электролитов для пассивирования серебряных покрытий и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита	
	1	2
Ингибитор И-1-Е	50—60	—
K_2CrO_4	—	30—50
KOH	—	30—50
t, °С	15—30	15—30
$i_к$, А/дм²	—	1—4
τ, мин	5—10	5—10
Аноды	—	Свинец

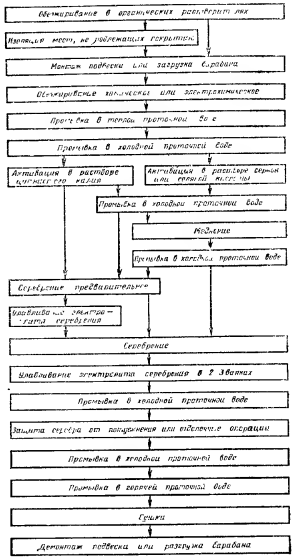


Рис. 2. Схема технологического процесса нанесения серебра и сплавов на его основе

Пассивирование покрытий производят в электролитах, указанных в табл. 5.

Раствор № 1 используют для сохранения внешнего вида и паяемости покрытий, а электролит № 2 — для сохранения паяемости их коллоидными флюсами. В электролите № 2 допускается обработка без внешнего источника постоянного тока (с применением алюминиевой гальванопары). При этом соотношение поверхностей алюминия и деталей от 2 : 1 до 5 : 1, продолжительность пассивирования — до 30 мин. Обработка рекомендуется для деталей, подлежащих длительному складскому хранению (до двух лет).

Окрашивание серебряных покрытий производят в электролите следующего состава (г/л):

$Na_2S \cdot 9H_2O$	2—30
Na_2SO_3	1—20
H_2SO_4 (d = 1,84 г/см³)	2—5 мл/л
CH_3COCH_3	2—5 мл/л

Режим окрашивания: обработку ведут на воде, нагретой до температуры 8—12 В; i_k = 0,1—0,5 А/дм², t = 18÷÷25 °С; τ = 2÷5 мин.

Катоды из коррозионно-стойкой стали марки 12Х18Н9Т. Процесс считается законченным, когда вся поверхность приобретает равномерный черный или темно-серый цвет. Полученная пленка не обладает электропроводимостью.

Применяют также химическое окрашивание в растворе, содержащем 20—30 г/л серной печени, при температуре 70—80 °С в течение 3—5 мин.

Для защиты Ag от потускнения в течение 2—3 лет на его поверхность наносят 3 %-ный раствор сплава КПЭЦ в смеси ацетона, ксилола и толуола (1 : 1 : 1). Получаемая при этом пленка лака имеет толщину 0,3—0,5 мкм. Она нестойка к механическим воздействиям и не препятствует пайке спиртоканифольным флюсом, но значительно замедляет переходное сопротивление, вплоть до отсутствия электрического контакта.

Неметаллический сплав КПЭЦ имеет следующий состав (мас. доля, %):

канифоль	25
синтетический церезин	20
эпоксидная смола ЭД-6	25
полистирол	30

Для его приготовления нагревают до 80 С эпоксидную смолу, вводят в нее мелко раздробленную канифоль и при перемешивании нагревают массу до 120 °С. Затем добавляют церезин, нагревают о 180 °С и вводят мелко раздробленный полистирол. После нагрева массы при постоянном перемешивании до 280 С ее выдерживают при этой температуре 10—15 мин, охлаждают до 220—250 С и разливают в формы.

Некачественные серебряные покрытия удаляют электрохимическим растворением их в электролите с серебрением или в растворе, содержащем 50—70 г/л KCN, при 15—35 С и i_k = 0,3 : 0,5 А/дм². В качестве катода используют угольные, графитовые или стальные (марки 12Х18Н9Т) пластины. Последние допускается применять как аноды в ваннах серебрения.

Покрытия Ag вместе с подслоем Cu удаляют в концентрированной HNO_3 (ρ = 1,41 г/см³), а также в смеси концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 с соотношением объемов 19 : 1 при 60—80 °С.

Извлечение серебра из цианистого или железистосинеродистородистого электролита рекомендуется производить электрохимическим осаждением с нерастворимыми анодами до концентрации 1,5—2,0 г/л. По мере уменьшения содержания серебра плотность тока снижают до 0,03—0,02 А/дм². Извлечение остатков его из электролитов и промывных вод ванн улавливания производят методом внутреннего электролиза. В качестве электродов используют алюминий марки А-7 и пластины из коррозионно-стойкой стали. При коротком замыкании электродов серебро осаждается на пластинах из коррозионно-стойкой стали. Одновременно происходит контактное выделение его на Al.

Для извлечения серебра можно применять и метод осаждения HCl с последующим отделением AgCl, а также путем обработки электролита цинковым или алюминиевым порошком с последующим растворением избытка порошка соответственно HNO_3 или NaOH.

Наиболее целесообразен метод регенерации цианистых электролитов и промывных вод, основанный на экстрагировании серебра 0,5м раствором четвертичных аммониевых оснований в тетрахлорэтилене с небольшими добавками (10 г/л) децилового спирта. В качестве четвертичного аммониевого основания можно использовать триалкилбензиламмоний, триалкиламмонийсульфат и др.

Реэкстракцию серебра из насыщенного экстрагента осуществляют раствором KCN (200 г/л) в KOH (1 0 г/л). Конечным продуктом регенерации является концентрированный по серебру раствор $KAg(CN)_2$, пригодный для повторного использования в производстве.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ ЗОЛОЧЕНИЯ

По своим декоративным свойствам золото превосходит все металлы. Отличается оно и высокой химической

стойкостью не окисляется на воздухе, в кислороде, сероводороде и других газах при нагревании до 800—900 °С, не реагирует с неметаллами (кроме галогенов при нагревании в присутствии влаги), щелочами, отдельно взятыми кислотами, за исключением горячей H_2SeO_4. Растворяется золото в смесях кислот с сильно выраженными окислительными свойствами (царской водке, серной и азотной, серной и марганцовой), в растворах цианидов при доступе кислорода или других окислителей, в хлорной и бромной воде и во ртути, с которой образует амальгамы.

Наиболее распространены цианистые электролиты для золочения. Находят также применение железистосинеродистые и некоторые другие электролиты.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ЗОЛОЧЕНИЯ

Цианистые электролиты. В цианистых электролитах золочения основным компонентом является анион $Au(CN)^-_2$.

Вследствие ничтожно малой константы нестойкости его ($K_{нд}$ = $5 \cdot 10^{-39}$) равновесный потенциал золота в цианистом растворе смещен в сторону отрицательных значений намного больше, чем у серебра, что исключает возможность контактного вытеснения золота медью и другими металлами.

Осаждение Au из цианистых щелочных электролитов протекает при большой на одной поляризации (рис. 3), обусловливающей высокую рассеивающую способность их и мелкокристаллическую структуру катодных осадков.

Выделение золота на катоде происходит в результате непосредственного восстановления цианоаурат ного комплекса

Из-за отрицательного потенциала золота в цианистых растворах осаждение покрытия сопровождается выделением водорода. Даже при малых плотностях тока выход по току всегда меньше 100 % (обычно он составляет 60—90 %). С увеличением плотности тока выход по току резко падает (рис. 4). Перемешивание электролита или повышение концентрации золота в растворе позволяет значительно повысить выход по

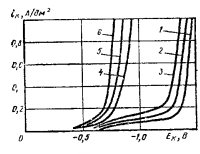


Рис. 3. Поляризационные кривые при электрохимическом осаждении золота из цианистых щелочных (1—3) и кислых (аминокислых (4—6) электролитов при pH 4,2 и температуре (°С):
1, 4 — 20; 2, 5 — 0; 3, 6 — 60

току. Однако увеличение содержания золота в электролите способствует повышению потерь драгоценного металла, поэтому максимальная концентрация его даже в электролитах, работающих при интенсифицированных режимах электролиза (i_k > 1,5 А/дм²), не превышает 15 г/л. Выход по току увеличивается также при повышении температуры электролита.

Анодный процесс в щелочных электролитах с золотыми анодами в большой степени зависит от концентрации свободного цианида. Так, при содержании 1—3 % свободного KCN аноды растворяются с выходом по току 100 %, а при концентрации его менее 1 % и плотности тока >0,2 А/дм² выход по току равен ~2 %. При содержании более 3 % KCN выход по току падает в связи с пассивированием анодов.

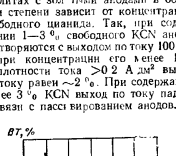


Рис. 4. Зависимость выхода по току от плотности тока в электролите, содержащем (г/л): 65 Au_2, 15 KCN свободного, 15 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, при температуре 70 °С:
1 — без перемешивания; 2 — с перемешиванием

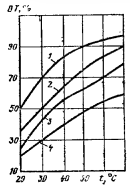


Рис. 5. Влияние температуры на выход золота по току в лимоннокислом электролите с содержанием 10—12 г/л Au при pH 4,2 и плотности тока, А/дм²:
1 — 0,15; 2 — 0,3; 3 — 0,5; 4 — 1,0

Существенное влияние на процесс электролиза оказывает и природа катиона цианида. Использование калиевых солей обосновано тем, что комплекс $KAu(CN)_2$ по сравнению с натриевым обладает в 5 раз большей растворимостью, и вследствие этого пассивирование золотых анодов наступает при более высоких плотностях тока.

Цианистые кислые электролиты позволяют проводить золочение при значительно больших плотностях тока (до 1,5 А/дм²), чем в щелочных. Но с увеличением плотности тока выход металла по току уменьшается и тем в большей степени, чем ниже температура и pH электролита (рис. 5 и 6).

Поляризуемость катода в кислых электролитах меньше (см. рис. 3), чем в щелочных, поэтому и рассеивающая способность их тоже меньше примерно в 2—2,5 раза. К недостаткам их относят также низкий выход по току (40—50 %), повышенные внутренние напряжения получаемых осадков и необходимость наличия вентиляции, так как в процессе эксплуатации электролита может образовываться цианид, а также окисление лимонной кислоты на аноде. Составы цианистых электролитов и режимы золочения представлены в табл. 6.

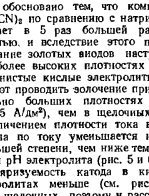


Рис. 6. Влияние pH на выход золота по току в лимоннокислом электролите при плотности тока, А/дм²:
1 — 0,15; 2 — 0,7

Электролиты № 1 и 2 наиболее часто употребляемые в практике. Они обеспечивают получение мелкокристаллических осадков и пригодны для покрытия сложнопрофилированных деталей. Золочение из них производят с растворимыми (золото 999,9-й пробы) или нерастворимыми анодами (сталь марки 12Х18Н9Т, платинированный титан).

Электролиты № 3 и 4 представляют собой цианистые кислые (лимоннокислые) электролиты. Первый из них применяют при обработке деталей преимущественно на подвесках, второй — при золочении насыпью. Они дают светлые, а при повышенной температуре — полублестящие осадки. Обработку в электролите № 3 производят при движении катодной штанги или перемешивании раствора. В случае золочения движущейся проволоки электролиз ведут при температуре 60—80° С и плотности тока 5—6 А/дм². В электролитах допускается заменять 50 % лимонной кислоты эквивалентным количеством трехзамещенного лимоннокислого калия.

Электролит № 5 применяют для предварительного золочения перед нанесением сплавов золота на медь и ее сплавы, медные и никелевые покрытия.

В качестве анодов в электролитах № 3—5 рекомендуется применять платину или платинированный титан, но применяют также сталь 12Х18Н9Т. Для уменьшения количества железа, выделяющегося в электролит, стальные аноды в нерабочее время вынимают из ванн и хранят в дистиллированной воде. Соотношение $S_a : S_к$ = 2 : 1 (не менее).

Железистосинеродистые и этилендиаминовые электролиты Кроме цианистых разработаны также железистосинеродистые, сульфитноэтилендиаминовые (на основе комплекса

$Na_3Au(SO_3)_2$, Na_2SO_4 и этилендиамина или трилона Б) и другие электролиты. Все они по качеству получаемых осадков и другим показателям уступают цианистым электролитам. Практическое применение из них получил лишь железистосинеродистый электролит № 6 (см. табл. 6)

Приготовление цианистых щелочных электролитов осуществляют путем последовательного растворения KCN и дицианоаурата калия в обессоленной воде. Электролит фильтруют в рабочую ванну, доливают водой до нужного объема и перемешивают. При отсутствии $KAu(CN)_2$ его приготовляют растворением металлического золота

Для приготовления лимоннокислых электролитов растворяют лимонную кислоту (и лимоннокислый калий) в воде, доводят pH 20 %-ным раствором KOH до 3,5 4,2. После этого вводят раствор дицианоаурата калия, доводят объем этой смеси до требуемого, перемешивают, замеряют pH и корректируют его 15 %-ным раствором H_3PO_4 или лимонной кислотой.

Для приготовления железистосинеродистого электролита все компоненты его растворяют отдельно в небольших объемах воды. Хлорное золото рекомендуют нейтрализовать раствором K_2CO_3 до прекращения выделения пузырьков углекислого газа. Затем растворы всех компонентов сливают вместе, нагревают до кипения и вводят горячий раствор хлорного золота. Полученный раствор кипятят 4—5 ч, фильтруют, вводят в него KCNS и перемешивают, после чего он пригоден к эксплуатации.

При работе с нерастворимыми анодами количество металла, выделяемого на покрываемых деталях и уносимое ими при выгрузке из ванны, компенсируют путем периодического или постоянного добавления концентрированного раствора золота. Кроме того, периодически производят корректирование всех компонентов электролита по данным химического анализа.

Для частичного удаления карбонатов цианистые щелочные электролиты охлаждают до —5° С и декантируют. Удаление карбонатов производят также осаждением их $Ca(NO_3)_2$, $Ba(CN)_2$ и кислым $Ca_3(PO_4)_2$. Для облегчения фильтрации осаждение проводят медленно в горячем растворе с таким расчетом, чтобы осадок состоял из крупных легко фильтруемых кристаллов.

ЗОЛОЧЕНИЕ БЕЗ ВНЕШНЕГО ТОКА

В табл. 7 приведены наиболее часто применяемые составы растворов и режимы контактного и химического золочения.

6. Составы цианистых и железистосинеродистых электролитов (г/л) золочения и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита					
	1	2	3	4	5	6
$KAu(CN)_2$ (в пересчете на золото)	4—10	4—10	8—12	4—6	1—2	—
$AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ (в пересчете на металл)	—	—	—	—	—	~4
KCN (свободный)	10—20	10—20	—	—	—	—
$H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	—	—	50—140	50—140	—	—
Трилон Б	—	—	—	—	10—15	—
NH_4CH_3COOH	—	—	—	—	30—40	—
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	—	—	—	—	—	~200
K_2CO_3	—	—	—	—	—	~66
KCNS	—	—	—	—	—	~100
pH	11—12	11—12	3,5—5,0	3,5—5,0	6,5—7,0	11—12
t, °C	18—30	45—55	18—50	18—50	18—22	32—62
$i_{ск}$, А/дм²	0,1—0,3	0,3—0,6	0,3—1,5	0,2—0,5	0,3—0,6	0,2—0,3
СП, мкм/мин	0,03—0,1	0,09—0,18	0,12—0,25	0,06—0,05	Продолжительность 30 с	—

7. Составы растворов (г/л) контактного и химического золочения и режимы осаждения

Компоненты раствора и режим	№ раствора		
	1	2	3
$KAu(CN)_2$ (в пересчете на золото)	0,9—1,1	0,5—1,0	2—3
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	75—85	9,5—10,5	—
KCN (свободный)	0,15—0,25	5—7	—
NaOH	—	0,9—1,1	—
Na_2CO_3	—	2,5—3,5	—
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	—	—	8—10
NH_4Cl	—	—	70—75
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$	—	—	45—50
pH	7,4—8,0	—	~7,5
t, °C	92—95	2—95	80—85
τ, мин	2—3	3—5	—

Растворы № 1 и 2 в табл. 7 применяют для осаждения покрытий толщиной около 0,1 мкм на основы из никеля (раствор № 1), меди и медных сплавов (раствор № 2). Покрытия получаются плотными, глянцевыми и обладают хорошим сцеплением с поверхностью деталей. Корректирование кислотности раствора № 1 производят раствором HCl.

Из раствора № 3 наносят покрытие химическим способом на медь и ее сплавы. Оно имеет меньшую пористость и соответственно более высокую защитную способность, чем у электроосажденных покрытий той же толщины. Нормальное протекание процесса происходит при плотностях загрузки, не превышающих 1—2 дм²/л. Скорость осаждения покрытия составляет ~1 мкм/ч. Корректирование pH производят раствором NH_4Cl.

Для восстановления истертых участков покрытия применяют контактно-механическое золочение. Оно заключается в натирании поверхности детали волосяными щетками увлажненной смесью поваренной соли и порошка металлического золота в соотношении 4 : 1.

ПОКРЫТИЯ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

Введение в состав золотых осадков Co, Ni, Cu, Ag, Sb, Fe, In и других металлов дает возможность получать сплавы с заранее заданными свойствами. Как правило, такие сплавы характеризуются мелкокристаллической структурой, отсутствием пор при толщине свыше 3 мкм, повышенным блеском, твердостью и износостойкостью.

Некоторые свойства основных сплавов на основе золота представлены в табл. 8.

Для осаждения сплавов наиболее часто используют электролиты, приведенные в табл. 9.

Электролит № 1 предназначен для получения малонапряженных защитно-декоративных покрытий из сплава Au с Co, обладающего твердостью и износостойкостью в 1,5—3 раза боль-

8. Свойства основных сплавов на основе золота

Легирующий металл	Содержание легирующего металла в покрытии, массовые доли, %	Цвет покрытия	Микротвердость
Co	0,3—0,5	Желто-оранжевый	170—180
Ni	0,1—0,25	Светло-желтый	140—150
	3—5	Серо-желтый	210—240
	> 0	Белый	220—270
S	1,0	Желтый	140—160
Ag	2,0		200—210
	10—25	Желто-зеленый	150—170
Cu	1	Желто-розовый	210—220
In	15	Ю же	270—300
	3—4	Светло-желтый	210—240

9. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения сплавов на основе золота

Компоненты электролита и режим	№ электролита								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$KH_2C_6H_5O_7$	50—70	30—40	90—140	—	—	—	—	—	—
$H_4C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	—	30—40	—	15—20	—	—	—	—	—
Трилон Б	—	—	40—60	—	—	—	—	—	—
Калиевая соль $K_4P_2O_7$	—	—	—	50—55	—	—	—	—	—
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0,5—8	4,5—9	15—70	—	7—11	—	—	—	—
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	—	—	—	11—13	—	—	—	—	3—8
$Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	—	—	—	4,5—5,5	8—14 (4—7 при обработке насыщенных)	8—10 (4—7 при обработке насыщенных)	11—13 при обработке насыщенных	3—4	—
$KAu(CN)_2$ (в пересчете на золото)	8—10 (4—7 при обработке насыщенных)	8—10 (3—5 при обработке насыщенных)	8—10 (4—7 при обработке насыщенных)	—	—	—	—	—	—
Пирофосфат гексаэтилдиаминсурьмы Sb_2O_3	3—	—	—	—	—	60—100	15—25	0,3—1,5	1,5—2,5
KCN (свободный)	—	—	—	—	60—100	—	—	—	14—16
K_2CO_3	—	—	—	—	—	0,8—1,2	0,3—0,5	—	12—15
$KAg(CN)_2$ (в пересчете на серебро)	—	—	—	—	2,5—3,5	—	—	23—35	—
$K_3Cu(CN)_4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
pH	4,5—5,5	4,8—5,5	4,5—4,6	4,5—4,7	11—12	11—12	11—12	6,8—7,2	9—12
t, °C	20—30	0—30	40—44	38—42	18—22	18—22	50—60	78—82	35—30
j_k, А/дм²	0,5—0,7	0,5—0,7	0,6—0,8	0,7—0,8	0,6—0,8	0,6—0,8	0,4—0,6	0,1—0,25	0,25—0,30
τ, мин	0,14—0,2	0,1—0,13	0,1—0,13	0,1—0,13	~0,50	~0,50	0,25—0,35	0,09—0,14	~0,17
Содержание золота в покрытии, массовые доли, %	99,3—99,7	99,3—99,7	95,0—97,5	95,0—97,5	72,5—77,5	87,5—92,5	90—95	80—90	99—99

шими, чем у чисто золотых покрытий.

Лимоннокислые электролиты № 2—4 позволяют получать блестящие, с высокой износостойкостью сплавы золота с никелем.

В связи с применением нерастворимых анодов электролиты корректируют периодическим или непрерывным добавлением 10—15 %-ного раствора $K_4Ag(CN)_2$.

Электролиты № 5—7 применяют для осаждения сплавов золота с содержанием серебра соответственно (мас. доли, %) 1,5—27,5; 7,5—12,5 и 5—10. Износостойкость таких покрытий составляет соответственно 450, 400 и 300 % по сравнению с покрытиями золотом, а удельное электрическое сопротивление 8,9; 8,0 и 5,0 мкОм·см. Электролит № 5 применяют в процессе двухслойного золочения корпусов часов, а электролиты № 6 и 7 — для покрытия слаботочных контактов.

Наибольшее влияние на состав осадков, получаемых из электролитов № 5—7, оказывает соотношение золота и серебра. Введение в электролит соли никеля или тиосульфата увеличивает блеск осадков.

Золотосеребряные сплавы наносят только на подслой серебра, золота или сплавов золота.

Приготовление электролитов № 5—7 осуществляют из растворов комплексных солей золота и серебра.

Из электролита № 8 осаждают золотомедные сплавы значительной толщины (20 мкм и более), обладающие наибольшей твердостью среди всех двойных сплавов на основе золота. К тому же цвет получаемых покрытий при массовой доле золота в сплаве, равной 85 %, близок к цвету металлургического золота 583-й пробы. В связи с этим электролит очень широко применяли при защитно-декоративной отделке корпусов часов и ювелирных изделий. В настоящее время он в значительной мере вытеснен более стабильными и удобными в эксплуатации электролитами, обеспечивающими получение высокодекоративных сплавов Au—Co и Au—Ni.

Содержание Au в покрытии увеличивается при повышении температуры и концентрации золота в электролите, введении перемешивания. Повышение плотности тока повышает содержание меди в сплаве.

Электролит готовят из растворов комплексных цианистых солей Au и Cu. Уменьшение концентрации золота и Cu во время эксплуатации электролита компенсируют введением корректировочного раствора. Значение pH регулируют 15 %-ным раствором H_3PO_4.

В электролите № 9 производят осаждение сплава Au—Sb, применяемого главным образом для покрытия электрических скользящих контактов и транзисторов.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЗОЛОЧЕНИЯ

Золотые покрытия наносят непосредственно на Cu и медные сплавы, ковар, Ag, медные серебряные и никелевые покрытия. Наиболее часто золочение производят по подслою серебра.

Схема технологического процесса нанесения покрытий золотом и его сплавами в основном аналогична схеме серебрения (см. рис. 2) и часто включает ее в себя.

При длительной (3—6 мес.) эксплуатации лимоннокислых электролитов в них накапливаются катионы калия до 20—25 г/л, а также железо и продукты разложения компонентов (в основном лимонной кислоты). В результате этого электролиты густеют, снижается выход металла по току, увеличивается pH, ухудшается качество осадков. Для устранения этого явления рекомендуется удалять избыток катионов с помощью применения катионитовых мембран методом электродиализа. В противном случае электролиты заменяют свежими, а из отработанных регенерируют золото.

Некачественные осадки удаляют анодным растворением золота в растворе, содержащем 50 г/л цианистого калия, при температуре 15—35 °С и плотности тока 1—1,5 А/дм², в серной кислоте (ρ = 1,82÷1,84 г/см³) при i_a = 3÷7 А/дм² или в растворе HCl (50 г/л) при i_a = 0,1÷1 А/дм². В качестве катодов применяют в первом растворе стальные пластины, а во втором — листовой свинец. Наличие воды в серной кислоте недопустимо, так как

разбавленная H_2SO_4 растворяет основной металл. Растворение золота происходит при напряжении 4—5 В. Признаком полного удаления его является повышение напряжения на ванне до 11—12 В.

Наиболее прогрессивным методом регенерации отработанных растворов золочения и промывных вод ванн улавливания является метод экстракции золота органическими растворами.

В качестве экстрагента используют раствор следующего состава (мл/л):

триалкиламин (ρ = 1,62 г/см³)	94
дециловый спирт	20
керосин, л	1

Реэкстракцию производят 3 %-ным раствором KOH. Перед регенерацией золотосодержащие растворы тщательно фильтруют, в после регенерации проверяют на полноту извлечения золота качественной реакцией.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ РОДИРОВАНИЯ

Родий химически стоек во всех кислотах, щелочах, царской водке. На него не действуют при нормальной температуре галогены, сероводород и другие сернистые соединения. Только в высокодисперсном состоянии — черни он может быть растворен в царской водке и горячем концентрированном растворе H_2SO_4, в расплавах кислого сернокислого калия, Ba_2O, хлористого натрия в присутствии газообразного хлора.

По коэффициенту отражения света родий уступает Ag, но этот коэффициент постоянен во времени и не изменяется даже при нагревании до 500 °С.

Родиевые покрытия отличаются большой твердостью, хорошо сопротивляются механическому изнашиванию и стабильно сохраняют электрические параметры (довольно высокую электропроводимость, сравнительно низкое переходное сопротивление). Они беспористы при толщинах 0,6—2,0 мкм.

Существенным недостатком их являются большие внутренние напряжения, приводящие в толстых покрытиях к появлению микропор и микротрещин.

Для родирования применяют главным образом сернокислые электролиты, которые стабильны в работе, легко регенерируются и обеспечивают получение покрытий до 50 мкм. Фосфорнокислые электролиты, обладающие меньшей агрессивностью, позволяют получать покрытия с большим коэффициентом отражения, однако толщиной, не превышающей 1 мкм.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ РОДИРОВАНИЯ

Получаемые осадки родия могут быть блестящими только при нанесении их тонким слоем на полированную блестящую основу. По мере увеличения толщины блеск их постепенно уменьшается. На матовой основе получаются только матовые осадки. С повышением плотности тока и концентрации родия в электролите матовость покрытий увеличивается.

Повышение температуры и перемешивание электролитов сместают получение блестящих осадков в область более высоких плотностей тока. Аналогичное влияние оказывает и повышение содержания H_2SO_4 в электролите.

Родиевые осадки, полученные из электролитов, содержащих селеновую кислоту, включают в свой состав до 10 % селена, что приводит к повышению переходного сопротивления и снижению износостойкости их.

Осаждение родия из всех электролитов сопровождается значительной катодной поляризацией. С уменьшением концентрации Rh в электролите она увеличивается (рис. 7). Изменение содержания серной кислоты оказывает на нее меньшее влияние, а перемешивание электролита — более заметное.

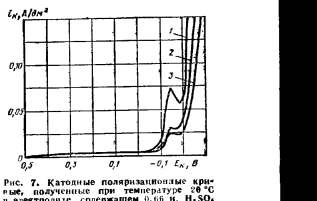


Рис. 7. Катодные поляризационные кривые, полученные при температуре 20 °С в электролите, содержащем 0,66 н. H_2SO_4 и Rh:

1 — 0,26 н.; 2 — 0,131 н.; 3 — 0,067 н.

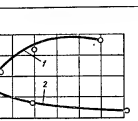


Рис. 8. Влияние концентрации Rh (1) и H_2SO_4 (2) на выход металла по току

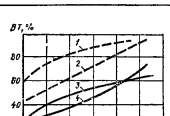


Рис. 9. Влияние температуры и перемешивания (1, 2) на выход Rh по току в электролите, содержащем (г/л) $Rh(NO_3)_3$ (в пересчете на металл), 52,8 мл-л H_2SO_4, 4,5 $(NH_4)_2SO_4$, при плотности тока (А/дм²): 1—6; 2, 3—1,25; 4—2,5

Выход металла по току в наибольшей мере зависит от содержания родия в электролите. Влияние серной кислоты сказывается значительно меньше (рис. 8).

Повышение температуры электролита и его перемешивание приводят к возрастанию выхода родия по току, а повышение плотности тока — к снижению его (рис. 9).

Электролиты родирования очень чувствительны к примесям посторонних металлов и анионов. Особенно неблагоприятное влияние на качество осадков оказывают анионы хлора, цианиды и органические соединения.

Для практического использования рекомендуются следующие составы электролитов и режимы родирования (табл. 10).

Электролит № 1 применяют для осаждения покрытий толщиной ≤3 мкм, электролиты № 2, 3 — для получения осадков >3 мкм. Во избежание появления питтинга осаждение покрытий из указанных электролитов рекомендуется производить при движении катодной штанги.

Приготовление электролита № 1 при наличии готовой сернокислой соли родия сводится к растворению ее в обессоленной воде и добавлению необходимого количества H_2SO_4. Для устойчивости родиевого комплекса в раствор при перемешивании добавляют 10 мл/л 30 %-ной H_2O_2 и кипятят 10—15 мин.

Для приготовления электролита из $RhCl_3$ его растворяют в горячей (70—80 °C) обессоленной воде, подкисленной H_2SO_4, и добавляют к нему небольшими порциями при перемешивании горячий 40 %-ный раствор KOH из расчета 5,7 г KOH на 1 г $RhCl_3 \times 4H_2O$. Проверяют полноту осаждения родия путем добавления к пробе раствора 2—3 капель фенолфталеина. Появление розового окрашивания свидетельствует о полном его осаждении в виде $Rh(OH)_3$. Осадку дают отстояться, многократно (10—12 раз) промывают его горячей водой (70—80 °C) методом декантации до отсутствия ионов хлора (проверяют качественной реакцией с азотнокислым серебром). Затем $Rh(OH)_3$ растворяют в расчетном количестве H_2SO_4, разбавленной 1 : 2, при температуре 70—80 °C и перемешивании. В случае неполного растворения $Rh(OH)_3$ добавляют 10 мл/л 30 %-ной H_2O_2. Избыток ее удаляют кратковременным кипячением электролита.

Приготовление электролитов № 2, 3 производят электрохимическим способом. Для этого металлический родий растворяют в H_2SO_4 в присутствии H_2O_2 под воздействием переменного тока промышленной частоты. Растворение производят в электролизе из термостойкого стекла.

Перед растворением его активируют в растворе HCl (1 : 2) переменным током при плотности тока 50 А/дм² в течение 5—10 мин, промывают водой, высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °C в течение 30 мин, охлаждают, взвешивают на аналитических весах и помещают в электролизер. Последний вставляют в термостат, заполняют электролитом (серная кислота 50 г/л) и включают в сеть переменного тока промышленной частоты через понижающий трансформатор. Электролиз ведут в течение 10—20 мин при плотности тока 20—30 А/дм², после чего в электролит по каплям добавляют рекомендуемое количество H_2O_2, рассчитанное согласно табл. 11. В дальнейшем в электролите поддерживают постоянной концентрацию H_2O_2, исходя из данных о скорости разложения ее. После раз вторения необходимого количества Rh и добавления до растворения его содержания H_2SO_4 электролит кипятят в течение 2—4 ч до полного удаления H_2O_2. Затем его переводят в рабочую ванну, добавляют H_2SeO_3 и доводят обессоленной водой до требуемого объема.

10. Составы электролитов (г/л) родирования и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1	2	3
$[Rh(H_2O)_5I_3(SO_4)_3]$ (в пересчете на металл)	4—6	20—35	20—35
H_2SO_4	48—52	120—160	120—160
H_2SeO_3	—	2—4	2—4
t, °C	15—30	15—30	40—60
$i_{ск}$, А/дм²	0,4—0,8	0,3—0,5	1—2
СП, мкм/мин	0,05—0,1	0,04—0,07	0,2—0,4

11. Зависимость скорости разложения перекиси водорода от плотности тока

Плотность тока, А/дм²	Скорость растворения Rh, г/(см²·ч)	Скорость разложения H_2O_2, г/(см²·ч)	Концентрация H_2O_2, в электролите, г/л
20	0,002—0,005	~0,002	0,8—1,5
40	0,006—0,007	0,003—0,004	1,5—2,0
60	0,008—0,009	0,005—0,100	2,0—2,5

Из электролитов, приготовленных электрохимическим растворением родия, получают малонапряженные покрытия толщиной до 20 мкм и более.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РОДИРОВАНИЯ

Электролиты родирования эксплуатируют с нерастворимыми анодами, в качестве которых используют Rh, Pt, платинированный титан, спектрально чистый графит ($S_a : S_к = 1 \div 5$).

В процессе эксплуатации электролитов вследствие большой агрессивности их часто наблюдается подтравливание основного металла (особенно при повышенной температуре), в результате которого в электролите накапливаются посторонние ионы металлов (Zn, Cu, Fe, Sn, Ag), отрицательно влияющие на качество покрытий. Вредное действие оказывают и следы органических примесей, вносимые поверхностями деталей (растворители, неомыльные полировальные пасты и т. п.) или подвесных приспособлений, защищенных пластмассами, лаками.

Для удаления органических примесей в электролит вводят активный уголь марки БАУ или КАД, тщательно перемешивают, отстаивают не менее 12 ч и фильтруют. В отфильтрованный электролит вводят 1—2 г/л 30 %-ной H_2O_2 и кипятят до полного ее разложения.

Если электролит загрязнен ионами хлора, то для удаления их осаждают родий в виде гидрата окиси 40 %-ным раствором KOH. Выпавший осадок тщательно отмывают и используют для приготовления свежего электролита.

Для удаления примесей посторонних металлов в электролит с концентрацией родия 3—5 г/л при pH 2 (корректируют сухой гидроокисью калия) приливают 2 %-ный свежеприготовленный раствор диэтилдитиокарбамата натрия из расчета 25 мл раствора на 250 мл электролита. Раствор перемешивают добавляют 10—15 мл CCl_4, взбалтывают в течение 3—5 мин и переносят содержимое в делительную воронку. После отстаивания экстракт карбаматов необ благородных металлов отделяют от родиевого электролита. Операцию повторяют несколько раз до полной очистки

ки. После этого электролит корректируют H_2SO_4.

Экстракт карбаматов неблагородных металлов, содержащий 2—5 % общего количества родия, взбалтывают с 2—3 %-ным раствором H_2SO_4. При этом остатки родия переходят в водный раствор практически полностью при повторении операции 4—5 раз.

С никелированной загрузки родий снимают путем анодного растворения в H_2SO_4 (ρ = 1,62 г/см³) при 30—40 °С и напряжении 6—7 В. Обработка может продолжаться до 1 ч. Отделившийся Rh, который плавает в электролите в виде металлических блесток, отфильтровывают, промывают и используют для приготовления электролитов.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ ПАЛЛАДИРОВАНИЯ

Палладиевые покрытия, полученные способом катодного восстановления, характеризуются высокой твердостью, уступающей лишь твердости хромовых и родиевых покрытий, и износостойкостью, превышающей износостойкость родиевых и в десятки раз серебряных покрытий. Палладий стоек к воздействию влажной атмосферы и многих агрессивных сред, не тускнеет на воздухе при температуре до 300 °С, обладает высокими каталитической активностью и способностью к насыщению водородом (до 900 объемов на 1 объем металла), хорошо растворим в царской водке, а при нагревании — в HNO_3 и слабо — в концентрированной H_2SO_4, сильно корродирует в HCl и H_2PO_4, взаимодействует с влажными Cl_2 и Br_2, может быть переведен в раствор электрохимическим растворением в HCl. Из металлов платиновой группы он менее дефицитен, и стоимость его ниже, чем других металлов.

Палладиевые покрытия получили довольно широкое применение для защиты от коррозии, повышения износостойкости и сохранения электрических характеристик преимущественно трущихся контактных деталей в электротехнике, радиотехнике, в производстве средств связи.

Осаждение палладия осуществляют электрохимическим способом из различных электролитов, в которых получаемый металл находится в виде комплексных соединений. Разработаны также процессы электроосаждения сплавов Pd—Ni и Pd—Co и химическое палладирование, основанное на восстановлении металла гидразином. Но практическое значение их весьма ограничено.

Палладиевые покрытия наносят на детали из Cu, Ag, их сплавов, а также на серебряные и никелевые покрытия.

Основные затруднения при нанесении палладиевых покрытий связаны с высокими внутренними напряжениями в осадках, приводящими к появлению трещин.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ПАЛЛАДИРОВАНИЯ

Наибольшее промышленное применение для получения палладиевых покрытий получили аминохлористые, фосфорнокислые и сульфаминовые электролиты.

Аминохлористые электролиты. По сравнению с другими они обеспечивают получение наиболее эластичных покрытий толщиной до 15 мкм (до 5 мкм — полублестящих, свыше 5 мкм — матовых).

Внешний вид палладиевых покрытий и допустимые плотности тока в значительной мере зависят от содержания основных компонентов (рис. 10).

Внутренние напряжения осадков из этих электролитов возрастают с увеличением плотности тока, концентрации Pd в растворе и продолжительности электролиза и находятся в пределах 200—400 МПа, что меньше, чем у осадков, получаемых из фосфорнокислых электролитов.

Выход Pd по току в аминохлористых электролитах уменьшается с увеличением плотности тока и тем больше, чем меньше концентрация Pd в электролите (рис. 11). В концентрированных по палладию электролитах он приближается к 100 %.

Рассеивающая способность аминохлористых электролитов значительно ниже, чем фосфорнокислых, но превышает рассеивающую способность электролитов никелирования.

Влияние содержания основных компонентов электролитов на катодную поляризацию представлена на рис. 12.

В процессе электролиза на аноде происходят выделения Cl_2 и O_2, что вызывает непрерывное понижение pH раствора, и в результате этого может образоваться нерастворимый диаминохлорид палладия, покрывающий анод пассивной желтой пленкой. Добавление аммиака переводит его в хорошо растворимый тетрааминохлорид палладия.

Чтобы стабилизировать работу электролита, иногда электролиз проводят с разделением катодного и анодного пространства керамической диафрагмой, а в качестве анолита применяют раствор следующего состава (г/л):

$(NH_4)_2CO_3$	10
$(NH_4)_2SO_4$	20
NH_4OH (25 %-ный)	45 мл/л

Фосфорнокислые электролиты. Они обладают большей стабильностью и меньшей чувствительностью к примесям, чем аминохлористые. Но они малопроизводительны, применены для нанесения тонких (до 2 мкм) покрытий, требуют нагрева.

Выход палладия по току в фосфорнокислых электролитах с малой концентрацией палладия резко уменьшается при увеличении плотности тока и незначительно изменяется в концентрированных электролитах (5—10 г/л Pd).

Сульфаминовые электролиты. Они позволяют получать плотные полублестящие осадки палладия толщиной до 50 мкм и более, не содержащие трещин и прочно сцепленные с основой. Они менее чувствительны к примесям, чем аминохлористые.

Рис. 10. Зависимость внешнего вида осадков палладия толщиной 5 мкм от плотности тока и состава аминохлористых электролитов (г/л):

1 — 7,5Pd, 7,5NH_4Cl; *2* — 8Pd, 8NH_4Cl; *3* — 10Pd, 10NH_4Cl; *4* — 20Pd, 20NH_4Cl; *5* — 30Pd; 30NH_4Cl; *6* — 30Pd, 20NH_4Cl; *7* — 60Pd, 20NH_4Cl; *А* — светлые осадки; *Б* — блестящие; *В* — полублестящие; *Г* — матовые шероховатые; *Д* — темно-серые с наростами; *Е* — темные

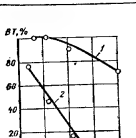


Рис. 11. Зависимость выхода палладия по току в аминохлористом электролите от плотности тока при концентрации палладия (г/л):

1 — 10; *2* — 1

Катодный выход металла по току в сульфаминовом электролите составляет ~50 % и незначительно возрастает с повышением концентрации палладия в электролите. С увеличением содержания азотистокислого натрия от 10 до 200 г/л катодный выход по току уменьшается с 54 до 34 %. Содержание сульфаминовокислого аммония почти не влияет на выход палладия по току.

При увеличении катодной плотности тока выход по току снижается, и образуется нитрит.

Составы электролитов и параметры палладирования приведены в табл. 12.

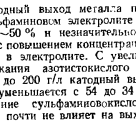


Рис. 12. Влияние содержания компонентов электролита и плотности тока на катодную поляризацию в аминохлористом электролите, содержащем (г/л):

1 — 10Pd; *2* — 40Pd; *3* — 10Pd, 10NH_4Cl; *4* — 40Pd, 40NH_4Cl; *5* — 10NH_4Cl, *6* — 40NH_4Cl

12. Составы электролитов палладирования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита			
	1	2	3	4
$PdCl_2$ (в пересчете на металл)	20—30	4—6	3—10	10—14
NH_4Cl	15—30	15—18	—	40—50
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	—	—	100—130	—
$(NH_4)_2HPO_4$	—	—	15—25	—
Кислота бензойная C_6H_5COOH	—	—	2,5—3,0	—
$NaNO_2$	—	—	—	50—80
$NH_4NH_2SO_3$	—	—	—	80—100
Ангидрид малеиновый $C_4H_2O_3$	0,12—0,18	—	—	—
Хинолин C_9H_7N	0,08—0,15	—	—	—
pH	8,5—9,5	8,2—9,5	6,0—7,0	8,0—9,0
t, °C	15—30	18—25	50—60	28—32
i_a, А/дм²	0,5—1,5	0,2—0,3	0,1—0,2	1,0—1,5
СП, мкм/мин	0,13—0,40	0,05—0,07	0,02—0,03	0,2—0,3

Электролит № 1 применяют для нанесения палладиевых покрытий на детали простой и средней конфигурации при обработке их на подвесках и насыпью; электролит № 2 — для получения покрытий толщиной более 5 мкм на деталях, обрабатываемых на подвесках. В электролите № 3 наносят блестящие покрытия толщиной 2 мкм на детали сложной конфигурации при обработке их на подвесках. Электролит № 4 используют для получения покрытий толщиной 5—20 мкм при палладировании на подвесках.

Электролиз во всех электролитах ведут с применением нерастворимых анодов из платинированного Ti, графита или Pd. Соотношение анодной и катодной поверхностей от 2 : 1 до 3 : 1. Анодная плотность тока в электролитах № 1, 2 составляет 0,05—0,15 А/дм². В электролите № 1 допускается увеличивать содержание NH_4Cl до 60 г/л и исключать из его состава малеиновый ангидрид и хинолин.

Для приготовления аминохлористых электролитов № 1, 2 $PdCl_2$ постепенно при нагревании растворяют в 25 %-ном аммиаке до исчезновения образующегося осадка оранжевого цвета и получения прозрачного желтого раствора тетраамминохлорида палладия (для растворения 1 г $PdCl_2$ требуется ~6 мл NH_4OH). Полученный раствор фильтруют, добавляют необходимое количество воды и NH_4Cl, после чего доводят раствором NH_4OH pH до требуемого значения и вводят (в электролит № 1) малеиновый ангидрид, растворенный в небольшом количестве электролита, и хинолин.

Для приготовления фосфорнокислого электролита № 3 готовят раствор тетраамминохлорида палладия, как указано выше. Раствор фильтруют и добавляют к нему концентрированную HCl из расчета 5 мл на 1 г Pd. Раствор перемешивают до полного выпадения палладия в осадок в виде диаминохлорида оранжевого цвета. После проверки на полноту осаждения палладия осадок отфильтровывают, 4—5 раз промывают 2 %-ным раствором HCl и 1—2 раза холодной водой. Затем расчетные количества $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и $(NH_4)_2HPO_4$ растворяют в половинном объеме воды, кипятят 15—20 мин, фильтруют и в полученный раствор вводят небольшими дозами при перемешивании диаминохлорид палладия. После полного растворения последнего добавляют бензойную кислоту, предварительно растворенную в небольшом количестве электролита, и доводят объем до заданного.

Приготовление сульфаминового электролита палладирования осуществляют следующим образом. Расчетные количества NH_4Cl и $NaNO_2$ растворяют в воде (в 1/2 объема электролита). К ним добавляют отдельно приготовленный раствор тетраамминохлорида палладия и раствором аммиака доводят значение pH до 8—9. К полученному раствору добавляют расчетное количество сульфаминовой кислоты, предварительно растворенной в минимальном объеме воды, доводят объем электролита до требуемого и корректируют pH. Электролит выдерживают при температуре 30—32 °C в течение 6 ч и прорабатывают на инертных электродах при катодной плотности тока 1—2 А/дм² в течение 2—4 ч.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПАЛЛАДИРОВАНИЯ

Загрузку деталей в ванну палладирования часто производят под током, в 2—3 раза превышающим расчетный. Спустя 0,5—1 мин его понижают до нужного значения.

При накоплении в электролите примесей регенерацию Pd производят методом восстановления его гидразингидратом. Для этого к нагретому до 40 °C электролиту осторожно при перемешивании приливают гидразингидрат (из расчета 30—40 мл на 1 л раствора) до полного восстановления палладия. Осадку дают отстояться, проверяют полноту осаждения палладия и тщательно отмывают от гидразингидрата горячей обессоленной водой. Полученный металлический Pd высушивают в сушильном шкафу, переносят в фарфоровую чашку, прокаливают при температуре 1000 °C в течение 1—2 ч и используют для приготовления электролита путем растворения его в царской водке или в концентрированной HCl с добавлением 16—20 мл/л H_2O_2.

Для улучшения сцепления Pd с основой производят термообработку покрытий на воздухе при температуре 200—230 °C в течение 2 ч.

Дефектные палладиевые покрытия на деталях из стали, меди, латуни или серебра удаляют анодным растворением их в растворе состава (г/л):

NaCl	50
$NaNO_3$	20
HCl (ρ = 1,19 г/см³)	До pH 4—5

Режим работы: t = 50 ÷ 56 °C; i_a = 0,4 ÷ 0,6 А/дм².

Глава 13. ПОКРЫТИЯ In, Bi, Sb, As, Mn, Re, Se И СПЛАВАМИ W и Mo

ОСАЖДЕНИЕ In И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Индий. Этот металл обладает ценными физико-механическими свойствами, что обусловило разнообразное его применение во многих областях науки и техники. Электролитические покрытия индия благодаря хорошей пластичности легко поддаются различным способам обработки.

В настоящее время индий наиболее широко применяется в производстве полупроводников и в авиационной промышленности.

Индий — мягкий пластичный металл с плотностью 7,31 г/см³, температурой плавления 156 °С. Он растворим в серной, соляной, азотной кислотах. Металлический индий поставляется по ГОСТ 10297—75 *.

Наряду с индиевыми покрытиями применяются покрытия сплавами, содержащими индий, которые обладают рядом ценных свойств.

Составы сульфатных электролитов для осаждения индия даны в табл. 1.

1. Составы электролитов для осаждения индия (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1	2	3
$In_2(SO_4)_3$	50	50—70	20
Na_2SO_4	10	10—15	10
$Al_2(SO_4)_3$	12	—	—
Желатина	0,0075		
$i_к$, А/дм²	3	1—2	1—2
t, °С	18—20	18—20	18—20
pH	2—2,7	2—2,7	2—2,7
Аноды	Индий Свинец	Индий Графит	Индий Коррозионно-стойкая сталь

Из электролита № 1 индий осаждается с выходом по току 60—80 %. Сернокислый алюминий поддерживает pH электролита. Сульфат натрия повышает электропроводность электролита и рассеивающую способность. Добавка желатины улучшает качество покрытий, но снижает выход металла по току. Для электролита № 2 выход по току составляет 60—80 %. В электролит № 3 вводится H_2SO_4 до pH 2—2,7.

Борфтористоводородные электролиты имеют следующий состав (г/л):

$In(BF_4)_3$	20—230
H_3BO_3	20—30
NH_4BF_4	40—50
столярный клей	1—2

Режим осаждения: $i_к$ = 0,5÷+2 А/дм²; t = 18÷20 °С; pH 1—2; аноды — металлический индий; можно комбинировать растворимые и нерастворимые аноды; необходимо строго поддерживать pH электролита.

Отличительная особенность борфтористоводородных электролитов — высокая чувствительность к примесям. Рекомендуется в процессе эксплуатации подвергать электролиты очистке с помощью активированного угля.

Сульфаматные электролиты применяют часто для получения индиевых покрытий. Состав таких электролитов следующий (г/л):

$In(SO_3NH_2)_3$	105
$NaSO_3NH_2$	150
HSO_3NH_2	26
NaCl	45
$C_6H_8O_{11}$	8
триэтаноламин	2,3

Режим осаждения: $i_к$ = 10 А/дм²; t = 18÷20 °С; pH 2,5.

Электролит обладает высокой рассеивающей способностью, стабилен в работе, нетоксичен. Резко снижается выход металла по току в процессе работы. Электролит следует обрабатывать активированным углем.

Хлоридные электролиты имеют следующий состав (г/л):

$InCl_3$	83
NaCl	8
$(NH_4)_2CS$	0,4—0,6
желатина	1,5—2,0

Режим осаждения: $i_к$ = 1—2 А/дм²; t = 18÷20 °С.

Можно применять более концентрированный электролит следующего состава (г/л):

$InCl_3$	230
NH_4Cl	100
столярный клей	1

Режим осаждения: $i_к$ = 10 А/дм²; t = 18÷20 °С; BT = 98,8 %.

Цианистые электролиты также применяют для электроосаждения индия. Их составы приведены в табл. 2.

Аммиачно-тартратный электролит имеет следующий состав (г/л):

$In_2(SO_4)_3$ (в пересчете на металл)	20
винокислый натрий	250
$(NH_4)_2SO_4$	80
NH_4OH (2 %-ный раствор)	9,0—10,5

Режим осаждения: $i_к$ = 0,5÷+0,5 А/дм²; t = 18÷20 °С; аноды — металлический индий.

Их рассеивающая способность выше, чем у сернокислых электролитов. Покрытия имеют хорошее сцепление с медью и сталью.

Полиэтиленполиаминовый электролит имеет состав (г/л):

$In_2(SO_4)_3$ (в пересчете на металл)	10—25
полиэтиленполиамин	80—120
$(NH_4)_2SO_4$	0

Режим осаждения: $i_к$ = 0,5÷+5 А/дм²; t = 18÷20 °С; pH 1,5; аноды латунные; BT = 40÷50 %.

Пирофосфатный электролит имеет следующий состав (г/л):

$InCl_3$ (в пересчете на металл)	20—30
$K_4P_2O_7$	100—160
винная кислота	20—50
NH_4Cl	20—50

Режим осаждения: $i_к$ = 0,5÷+1,0 А/дм²; t = 20÷30 °С; pH 11,5.

Трилонатный электролит имеет следующий состав (г/л):

$In_2(SO_4)_3$ (в пересчете на металл)	15—20
трилон Б	80—100
$(NH_4)_2SO_4$	50—100

Режим осаждения: t = 18÷20 °С; $i_к$ = 0,5÷1,5 А/дм²; BT = 80—90 %; аноды — металлический индий.

Покрытия получаются светлыми с хорошим сцеплением с медью и сталью.

Сплавы на основе индия. Широкое применение получили электролитические сплавы индия с целым рядом металлов — свинцом, кадмием, цинком, никелем, серебром, сурьмой, висмутом, галлием, таллием и медью.

Сплав In—Ag получается из электролита следующего состава (г/л):

Ag металлическое	5—10
In металлический	20
KCN	50
глюкоза	40

Режим осаждения: $i_к$ = 0,2÷+1,0 А/дм²; t = 18÷20 °С.

Перемешивание электролита резко повышает содержание в сплаве серебра. Сплав содержит до 10 % индия.

2. Составы цианистых электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита					
	1	2	3	4	5	6
In	16	33	38	33	33	30
KCN	133	60	90	160	160	150
KOH	33	30	20	30	20	30
Клей	16	20	20	15	30	20
pH	12	13,1	10,0	10,9	10,9	10,9
$i_{ск}$, А/дм²	1,5—3,0	1,5—3,0	1,5—3,0	1,5—3,0	1,5—3,0	1,5—3,0
t, °С	18—20	18—20	18—20	18—20	18—20	18—20
BT, %	45	36	94	94	87	74
Аноды	Сталь	Сталь	Сталь	Сталь	Сталь	Сталь

3. Составы сульфаматных электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты раствора и режим	Сплавы			
	In—Zn (до 76 % Zn)	In—Cd (30—50 % Cd)	In—Tl (12,6—22,4 % Tl)	In—Ni (40—60 % Ni)
HSO_3NH_2	50	50	50	50
In металлический	10	20	15	0,8—7
$ZnSO_4$ (в пересчете на металл)	10	—	—	—
CdO (в пересчете на металл)	—	1—2	—	—
$Tl_2(SO_4)_3$	—	—	0,75—1,5	—
$NiSO_4$	—	—	—	100
Столярный клей или желатина	—	2—3	—	—
i_K, А/дм²	1—2	0,5—2	5	1—10
t, °С	40—50	30—40	50—80	30—60

Соосаждение индия с серебром на 40 % повышает твердость серебряных покрытий.

Сплавы In с Zn, Cd, Tl и Ni получают из электролитов, составы которых приведены в табл. 3.

Сплав In—Zn (2—5 % In) получают из электролита следующего состава (г/л):

$In_2(SO_4)_3$ (в пересчете на металл)	0,6—2
$ZnSO_4$ (в пересчете на металл)	20—30
$(NH_4)_2SO_4$	25—35
Na_2SO_4	50—70
виннокислый натрий	20—80
NH_4OH (25 %-ный)	0,25 л

Режим осаждения: $i_K = 0,5 \div 1,0$ А/дм²; pH 9,0—10,5; $t = 18 \div 25$ °С; ВТ — 80 ÷ 90 %.

Сплав In—Ni, содержащий 18—35 % никеля, получают из электролита следующего состава (г/л):

$In_2(SO_4)_3$ (в пересчете на металл)	4
$NiSO_4$	40
виннокислый натрий	60
Na_2SO_4	50
$(NH_4)_2SO_4$	20
NaCl	40
NH_4OH (25 %-ный)	0,2 л

Режим осаждения: $i_K = 0,05 \div 0,2$ А/дм²; $t = 18 \div 25$ °С.

Сплав In—Pb, содержащий 5—50 % индия, получают из эл ктролита следующего состава (г/л):

виннокислый натрий	25—300
$InCl_3$	13,5
$PbCl_2$	8—33
NaCl	8—100
пептон	7—10
желатина	2,3

Режим осаждения: $i_K = 0,1$ А/дм², $t = 70$ °С; pH 10,1—10,3.

Увеличение содержания в сплаве индия может быть достигнуто повышением концентрации свинца в растворе, увеличением плотности тока и снижением температуры раствора.

Для устранения пассивации анодов в электролиты вводится большое количество хлористого натрия.

Сплав In—Cd, содержащий 4—75 % кадмия, получают из электролита следующего состава (г/л):

$In_2(SO_4)_3$	5—45
$CdSO_4$	8—75
полиэтиленполиамин	140—180
$(NH_4)_2SO_4$	100—300

Режим осаждения: $i_K = 0,5 \div 1,5$ А/дм²; pH 9,3—9,7

Сплав In—Sn, содержащий 3—16 % олова, получают из электролита следующего состава (г/л):

$In(BF_4)_3$ (в пересчете на металл)	43—46
$Sn(BF_4)_2$ (в пересчете на металл)	4,5
HBF_4	10—15
H_3BO_3	10—15
NH_4F	5,5—6,0
NH_4BF_4	20

Режим осаждения: $i_K = 0,25 \div 0,5$ А/дм²; pH 1,0—1,1; $t = 18 \div 25$ °С.

ОСАЖДЕНИЕ Bi, Sb, As, Mn, Re, Se

Висмут — блестящий, розовато-белый хрупкий металл. Плотность 9,84 г/см³, температура плавления 271,5 °С. На воздухе при комнатной температуре не окисляется.

Висмут не растворяется в HCl и разбавленной H_2SO_4. Висмут растворяется в HNO_3 и в горячей концентрированной H_2SO_4.

Для осаждения висмута рекомендуются электролиты следующего состава (г/л):

$Bi(NO_3)_3$	16—20
лимоннокислый аммоний	20—25
трилон Б	150—170
клей столярный	2,5—3

Режим осаждения: $i_K = 0,5 \div 1,0$ А/дм²; $t = 18 \div 25$ °С, pH 9—9,5; ВТ = 25 %; аноды—уголь.

Кроме электролита, приведенного выше, применяется для осаждения висмута и электролит на основе ЭДТА следующего состава (г/л):

$BiCl_3 \cdot H_2O$	48
$K_4P_2O_7$	200
этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)	150
декстрин	10

Режим осаждения: $i_K = 1,5$ А/дм²; $t = 25 \div 30$ °С; pH 10.

Электролит имеет некоторые особенности приготовления. Необходимо растворить $K_4P_2O_7$ и ЭДТА в воде при 70 °С, затем добавить $BiCl_3 \cdot H_2O$, выдержать раствор при 70 °С в течение 1 ч, после этого довести pH раствора до 10 и затем добавить раствор декстрина.

Сурьма — серебристо-белый хрупкий металл с плотностью 6,68 г/см³. Он применяется для нанесения покрытий на сталь, железо, цинк.

Коррозионная стойкость Sb близка к коррозионной стойкости Ni.

Сурьма не пассивируется в неорганических кислотах, в органических кислотах устойчива.

Для осаждения сурьмы применяют очень агрессивный электролит следующего состава (мл/л):

$SbCl_3$	400 г/л
H_2SO_4	150
HF	400
H_2O	380

Режим осаждения: $i_K = 1 \div 2$ А/дм²; $t = 25 \div 30$ °С.

Мышьяк — применяют для осаждения покрытий из электролита следующего состава (г/л):

As_2O_3	120
NaOH	120
NaCN	3,8

Режим осаждения: $i_K = 0,5 \div 5$ А/дм²; $t = 20 \div 25$ °С.

Марганец и сплавы на его основе широко применяются для нанесения покрытий с целью защиты металлов от коррозии. В табл. 4 приведены состав электролитов и режимы осаждения покрытий марганцем.

4. Состав электролитов (г/л) и режимы осаждения марганца

Компоненты электролита и режим	№ электролита	
	1	2
$MnSO_4$	100	200
$(NH_4)_2SO_4$	75	150
NH_4CNS	60	—
$(NH_4)_2SeO_4$	—	0,1
pH	4—5,5	2,5
t, °С	25	25
i_K, А/дм²	До 28	4—5
ВТ, %	—	84—86

В целях получения покрытий с новыми свойствами осаждают сплавы марганца с рядом металлов.

Для получения покрытия сплавом марганец—кобальт применяют электролит следующего состава (г/л):

$MnSO_4$	200
$(NH_4)_2SO_4$	75
$CoSO_4$	1—30

Режим осаждения: $t = 18$ °С; pH 6,5—7,5; $i_K = 10 \div 30$ А/дм².

Для получения покрытий сплавом марганец—никель применяют электролит следующего состава (г/л):

$MnSO_4$	200
$(NH_4)_2SO_4$	75
$NiSO_4$	1—25

Режим осаждения: $t = 18$ °С; pH 6—7,5; $i_K = 10 \div 30$ А/дм².

Сплав марганец — железо получают из электролита следующего состава (г/л):

$MnSO_4$	200
$(NH_4)_2SO_4$	75
$FeSO_4$	1—30

Режим осаждения: pH 4—7,5; $i_K = 10 \div 30$ А/дм²; $t = 18$ °С.

Рений и сплавы на его основе также применяются для нанесения покрытий на металлы.

Для получения покрытий рением применяют электролит следующего состава (г/л):

$KReO_4$	10
H_2SO_4	1—2

Режим осаждения: pH 1—2,5; $t = 70$ °С; $i_K = 6 \div 8$ А/дм²; аноды — золото, платина, хромоникелевая сталь.

5. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения сплава W—Co

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1	2	3
Na_2WO_4	70	85	22
$CoSO_4$	60	9,3	19
Лимонная кислота	66	—	—
NaOH	—	—	11
NH_4OH (25%-ный раствор)	До pH 7	До pH 11	30—40 мл/л
$(NH_4)_2SO_4$	—	132	250—300
t, °C	70	75	50—60
$i_{ск}$, А/дм²	2—5	1—20	8—12
pH	7	11	11
BT, %	25	45—50	35

Для осаждения сплава рений—никель с содержанием Re в сплаве от 78 до 90 % применяют электролит следующего состава (г/л):

$NiSO_4$	56
$KReO_4$	10
лимонная кислота	66
NH_4OH (25 %-ный раствор) до pH	8

Режим осаждения: $t = 70$ °C, $i_к = 5$ А/дм²; аноды — золото, платина, хромоникелевая сталь.

Селен применяется для получения покрытий; причем селен при электроосаждении получается аморфным. Эти покрытия получают из электролита следующего состава (г/л):

SeO_2 (IV)	350
лаурилсульфат натрия	1

Режим осаждения: $t = 20 \div 40$°, $i_к = 0,1 \div 0,4$ А/дм².

ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ W И Mo

Особый интерес представляет процесс электроосаждения сплавов W и Mo, так как в чистом виде эти металлы не осаждаются из водных растворов. В табл. 5 представлены составы и режимы осаждения сплава W—Co из некоторых электролитов.

Для осаждения сплава W—Fe применяют электролит следующего состава (г/л):

Na_2WO_4	60
$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	14
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	18
лимонная кислота	6,6
NH_4OH (25 %-ный раствор)	До pH 8

Режим осаждения: $t = 70$ °C; $i_к = 5$ А/дм².

Для получения покрытий сплавом Mo—Ni применяют несколько различных электролитов, приведенных в табл. 6.

Для осаждения сплава Mo—Co применяют электролит следующего состава (г/л):

Na_2MoO_4	4
$CoSO_4$	60
лимонная кислота	66
NH_4OH (25 %-ный раствор)	До pH 4—6

Режим осаждения: $t = 25 \div 70$ °C; $i_к = 10 \div 22,5$ А/дм².

Для осаждения сплава Mo—Fe используют электролит следующего состава (г/л):

Na_2MoO_4	4
$FeSO_4$	60
лимонная кислота	66

Режим осаждения: $t = 22$ °C; pH 6,6; $i_к = 10 \div 22$ А/дм², BT = 40 %.

Сплав Co—W—Mo с 66 % Co, 21 % Mo и 13 % W получают из электролита следующего состава (г/л):

$CoSO_4$	65
Na_2WO_4	52
Na_2MoO_4	14
лимонная кислота	60

Режим осаждения: pH 4,0; $t = 25$ °C; $i_к = 5$ А/дм², BT = 73 %.

6. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения сплавов Mo—Ni

Компоненты электролита и режим	№ электролита	
	1	2
Na_2MoO_4	25	4
$NiSO_4$	16	60
Лимонная кислота	—	66
Калий, натрий винокислый NH_4OH (25 %-ный раствор)	200	—
pH	10—10,5	8—9
t, °C	25—40	25—70
$i_{ск}$, А/дм²	7—10	10—22
BT, %	35	40—50

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богорад Л. Я. Хромирование. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1984, 96 с.

2. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. Л.: Машиностроение, Ленингр.отд-ние, 1984 86 с.

3 Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние. 1977. 143 с.

4. Гальванотехника благородных и редких металлов/П. М. Вячеславов, С. Я. Грилихес, Г. К. Буркат, Е. Г. Круглова. Л.: Машиностроение, Ленингрд. отд-ние, 1970 238 с.

5. Герасименко А. А., Микитюк В. И. Определение параметров электрохимических процессов осаждения покрытий М.: Металлургия, 1980 110 с.

6. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, Ленингр отд-ние, 1983 102 с.

7 Грилихес С. Я. Электрохимическое полирование. Л.: Машиностроение, 1976. 208 с.

8 Добош Д. Электрохимические константы: Справочник для электрохимиков. М.: Мир. 1980. 365 с.

9 Емелин М. И., Герасименко А. А. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. М.: Машиностроение. 1980 224 с.

10. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976 472 с.

11 Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние 1983 87 с.

12 Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. А. М. Гинберга М.: Машиностроение, 1977. 512 с.

13. Каданер Л. И. Электроосаждения благородних рідкісних металів. Київ: Техніка, 1968. 192 с.

14. Каданер Л. И. Справочник по гальваностегии. Киев: Техника, 19 6. 252 с.

15. Комплексные электролиты в гальванотехнике Б. А. Пурин, В. А. Цера, Э. А. Окада, Н. А. Витиня. Рига: Лиесма, 1978. 267 с.

16 Крузенштерн А. Гальванотехника драгоценных металлов. М.: Металлургия, 1974. 134 с.

17. Кудряшов И. Г. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.

18. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974. 559 с.

19. Лобанов С. А. Практические советы гальванику. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1983. 248 с.

20. Макарова Н. А., Лебедева М. А., Набокова В. Н. Металлопокрытия в автомобилестроении. М.: Машиностроение, 1977. 293 с.

21. Мелков М. П., Шведов А. Н., Мелкова И. М. Восстановление автомобильных деталей твердым железом. М.: Транспорт, 1982. 198 с.

22. Михайлов А. А. Обработка деталей с гальваническими покрытиями. М.: Машиностроение, 1981. 144 с.

23. Молчанов В. Ф. Восстановление и упрочнение деталей автомобилей хромированием. М.: Транспорт, 1981. 176 с.

24. Петров Ю. Н., Косов В. П., Стратулат М. П. Ремонт автотракторных деталей гальваническими покрытиями. Кишинев: Карта Молдавеняске, 1976. 152 с.

25 Пурин Б. А. Электроосаждение металлов из пирофосфатных электролитов Рига: Зинатне. 1975 172 с.

26. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия, 1966 247 с.

27. Рабой А. Я., Брондз Л. Д. Повышение ресурса авиационных дета-

леи из высокопрочных сталей. М.: Машиностр ение, 1977. 103 с.

28. **Садаков Г. А., Семенчук О. В., Филимонов Ю. В.** Технология гальванопластики Справ чное пособие. М.: Машиностр ение, 1979 160 с.

29 **Справочник** по элек рохимии/ Под ред. А М Сухотина. Л.: Химия. Ле нингр отд-ние, 1981. 486 с.

30 **Справочное** руководство по гальванотехнике. Пер. с нем. Под ред. В И Лайнера. М.: Металлургия, 1972. ч 1, 488 с.

31. **Сухотин А. М., Зотиков В. С.** Химическое сопротивление материалов М.: Химия, 1975. 408 с.

32. **Томашов Н. Д., Чернова Г. П.** Коррозия и корр зионностойкие сплавы М · М таллургия, 1973. 232 с.

33 **Химический** энциклопедический словарь. М : Советская энциклопедия, 1983 792 с.

34. **Хотянович С. И.** Электроосаждение металлов платиновой группы. Вильнюс: Мокслас, 1976. 148 с.

35. **Шлугер М. А.** Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин. М.: Машгиз, 1963. 202 с.

36. **Шлугер М. А. Ажогин Ф. Ф., Ефимов Е. А.** Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 215 с.

37. **Ямпольский А. М.** Гальванические покрытия. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1978. 248 с.

38. **Ямпольский А. М., Ильин В. А.** Краткий справочник гальванотехника Л : Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1981 269 с.

39. **Ямпольский А. М.** Электролитическое осаждение благородных и редких металл в Л.: Машин строение. Ленингр. о д-ние, 1977. 96 с